

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 9

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 55, N 162, 1961

А. Котлиар, С. Подгор. Оценка распределений по молекулярным размерам и средних значений молекулярных весов полимеров, образующихся при статистическом сшивании и расщеплении цепей, стр. 423—436.

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

Показано, что изменения в распределении по молекулярным размерам для полимеров, в которых протекает беспорядочное сшивание и расщепление цепей, могут быть оценены методом отбора проб Монте-Карло и описаны обобщенной асимптотической функцией. Этот метод применим в случае первоначального типа распределения Шульца — Цимма и для конечного распределения; их момент и $[\eta]$ в θ -растворителе определены как функции степени сшивания и расщепления цепей.

Дж. Шморак, Д. Мейзлер, М. Левин. Приближенное вычисление среднечислового коэффициента полимеризации амилозы и амилопектина в умеренно деструктированном цельном (нефракционированном) крахмале периодатным методом, стр. 437—442.

J. Schmorak, D. Meizler, M. Lewin. Institute for Fibers and Forest Products Research, State of Israel Ministry of Commerce and Industry, Jerusalem, Israel

Предложен метод для определения истинного среднечислового коэффициента полимеризации фракций амилозы и амилопектина, которые образуются в цельном крахмале при его умеренном иенаправленном разрушении. Этот метод основан на окислении периодатом. Метод является приближенным, но это компенсируется тем, что он не чувствителен к явлениям ассоциации в растворе и не требует фракционирования. В статье приводятся численные примеры, демонстрирующие обработку экспериментальных данных с помощью теоретически выведенных формул.

М. Иноэ. Образование сферолитов и растрескивание при тепловом старении полипропилена, стр. 443—450.

M. Inoue. Plastics Department, Toyo Rayon Co., Ltd., Nagoya, Japan

С помощью поляризационного микроскопа было изучено образование сферолитов в полипропилене. При высокой температуре процесс кристаллизации протекает по механизму дендритного роста кристаллов. В переохлажденном расплаве на зародышах вначале быстро растут длинные иглы, которые затем разветвляются, превращаясь в всероподобные образования. Скорости этих двух процессов зависят от природы полимера и от условий кристаллизации. В больших, хорошо сформированных сферолитах в процессе теплового старения трещины образуются как между радиальными волокнами, так и в пограничных областях. Эти трещины ничем не заполнены, а одиночные сферолиты отделены друг от друга. Пограничные трещины вызваны термическим разложением молекул, а радиальные трещины — напряжениями, возникающими при перегруппировках молекул, или упорядочением структуры сферолитов.

Ч. Стейфенсон, Б. Мозес, У. Уилкокс. Действие ультрафиолетового света на пластики. I. Ухудшение физических свойств, стр. 451—464.

C. V. Stephenson, B. C. Moses, W. S. Wilcox. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama

Полиэтилен, тефлон, найлон, майлар и акрилан подвергали облучению в вакууме и в атмосфере азота узкими пучками УФ-света с длиной волны 244, 314 и 344 м μ и монохроматическим светом с длиной волны 253,7 м μ . Физические свойства всех указанных полимеров при облучении УФ-светом всех перечисленных длин волн в конечном счете ухудшались, но наиболее эффективными оказались излучения с более короткими длинами волн. Ухудшение свойств полизтилена, найлона, майлара и акрилана при облучении в инертной атмосфере азота происходит быстрее, чем в вакууме, однако свойства тефлона в вакууме ухудшаются быстрее, чем в атмосфере азота.

Ч. Стейфенсон, Б. Мозес, Р. Баркс, У. Кобари, У. Уилкокс. Действие ультрафиолетового света на пластики. II. Сшивание и деструкция, стр. 465—475.

C. V. Stephenson, B. C. Moses, R. F. Burks, Jr., W. C. Coburn, Jr., W. S. Wilcox. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama

Показано, что при облучении УФ-светом полизтилена, найлона, майлара и акри-

лана в атмосфере азота степень спшивания и деструкции выше, чем при облучении в вакууме. Облучение полиэтилена в атмосфере азота приводит к резкому понижению молекулярного веса, в то время как облучение акрилана в вакууме приводит к заметному возрастанию молекулярного веса.

Ч: Стеффенсон, Дж. Ласей, У. Уилcox. Действие ультрафиолетового света на пластики. III. Продукты распада и его механизмы, стр. 477—488.

C. V. Stephenson, J. C. Lacey and W. S. Wilcox. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama

Исследовались летучие продукты распада полиэтилена, нейлона, майлара и акрилана, подвергнутых облучению УФ-светом. Основными продуктами распада полиэтилена являются водород и метан. При распаде остальных полимеров помимо водорода и метана образуются значительные количества окиси углерода. Относительное содержание водорода и метана в продуктах распада полимеров сильно различается в зависимости от того, в каких условиях облучаются образцы — в вакууме или в атмосфере азота. В продуктах разложения нейлона, облученного УФ-светом, содержатся все первичные амины от метиламина до гексиламина. Предложены механизмы распада, согласующиеся с результатами фотолиза.

Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский. Исследование эффективности ингибиторов окисления каучуков при разных температурах, стр. 489—496. Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Москва

Изучена кинетика окисления бутадиенстирольного и бутадиенового полимеров в присутствии ингибиторов — вторичных ароматических аминов — при температурах от 70 до 150°. Найдено, что скорость окисления зависит от концентрации ингибитора. В противоположность другим ингибированным процессам кривая зависимости скорости окисления от количества введенного ингибитора имеет минимум. Концентрация ингибитора, которой соответствует минимум, зависит от температуры окисления, реакционной способности полимера и подвижности водорода аминогрупп в молекуле ингибитора. Экспериментальные данные и кинетические расчеты показали, что экстремум на кривой зависимости эффективности ингибирования от концентрации ингибитора появляется благодаря тому обстоятельству, что амин оказывает не только замедляющее действие, но и инициирует процесс окисления полимера. Последнее связано с тем, что в процессе ингибированного окисления полимера происходит прямое окисление амина молекулярным кислородом. Исследована кинетика окисления амина. Величина индукционного периода процесса окисления полимера возрастает не пропорционально росту концентрации ингибитора. Исследовано и обсуждено соотношение между величиной индукционного периода и скоростью окисления полимера при различном содержании ингибитора. Концентрация ингибитора оказывает заметное влияние на общую скорость структурных изменений полимера, подвергнутого окислению, а также на величину скоростей деструкции и структурообразования. Изучено влияние температуры окисления на эффективность ингибитора.

Р. Уорфилд, М. Петри. Термодинамические свойства полистирола и стирола, стр. 497—505.

R. W. Warfield, M. C. Petree. U. S. Naval Ordnance Laboratory, Silver Spring, Maryland

Для вычисления удельной теплоемкости полистирола в интервале температур от 0 до 60° К авторы использовали функцию Таракова. Полученные данные, наряду с опубликованными значениями c_p , были применены для расчета энтропии, энтальпии и свободной энергии стирола и полистирола при температурах от 0 до 298,16° К. Найдено, что энтропия полимеризации стирола при 298° К равна 26,69 кал/моль·°К. Рассчитанная для полистирола зависимость термодинамической функции c_p/T от T показывает, что c_p/T проходит через максимум при 65° К, а затем снова возрастает при температуре стекловидения. Для того чтобы при низких температурах получить более точные значения c_v , функцию Таракова, которую используют для вычисления удельной теплоемкости аморфных полимеров, следует комбинировать с функцией Дебая, в которую температура входит в третьей степени (T^3). Число классически колеблющихся единиц, приходящихся на повторяющееся звено полистирола, оказалось равным 6,57. Рассчитанная для температуры 273° К разность ($c_p - c_v$) оказалась равной 2,0 кал/моль·°К.

Д. Лайман. Полиуретаны. II. Влияние цис-транс-изомерии на свойства полиуретанов, стр. 507—514.

D. J. Lyman. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. J. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware

Используя методику полимеризации в растворе, авторы проводили реакцию цис- и транс-1,4-циклогександиола и -1,4-циклогександиметанола, с метилен-бис-(4-фенилизоцианатом) и получали соответствующие цис- и транс-полиуретаны. Свойства проявляемые этими полиуретанами, показывают, что различия в температурах плавления полимеров вызваны повышенной гибкостью, которая появляется благодаря

вращающимся связям, расположенным под углом друг к другу. Было также показано, что на свойства полимера влияет форма молекул (конфигурация). Такое рассмотрение этих явлений было предпринято с целью объяснения различия в растворимостях полимеров, отношениях молекулярный вес: приведенная вязкость, начальных модулях и адсорбции воды полимерами.

Г. Мус, И. Мерритт, Ф. Чен. Полимеризация N-карбоксиглицинового ангидрида в присутствии *n*-броманилина, стр. 515—523.

G. F. Moos, P. F. Merritt, F. P. Chen. Department of Chemistry, St. Lawrence University, Canton, New York

Анализом на бром и с помощью ИК-спектроскопии было подтверждено присутствие групп инициатора (броманилина) в полиглицине, полученном из N-карбоксиглицинового ангидрида. Присутствие в полимере брома было доказано анализом на содержание галогенов по Кариусу, сплавлением с натрием, и анализом на галогены по Бейльштейну. Молекулярные веса полимера, найденные по содержанию брома и аминного азота, оказались близкими и равными 1500—1700. Данные о выходе полимера дают величину каталитической константы второго порядка для полимеризации N-карбоксиглицинового ангидрида в диоксане при 37°, инициированной *n*-броманилином, равную $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Эта величина константы сохраняется до степени превращения, равной 51%, и падает очень быстро при более глубоких степенях превращения.

Х. Деккинг. Синтез и полимеризация алкензамещенного норборнилена, стр. 525—530.

H. G. G. Dekking. Celanese Corporation of America, Research Laboratories, Summit, New Jersey

Из эквимолярных количеств циклогептадиена и 1,5-гексадиена при 190° (реакция шла 16 часов) был синтезирован с 20%-ным выходом бицикло[2,2,1]гептен-2-бутилен-5. Это же соединение было получено следующим образом: был приготовлен аддукт Дильса — Алдера из циклопентадиена и хлористого аллила (выход 60%), который ввели в реакцию с магнием для получения соединения Гриньара (выход 99%); затем последний ввели в реакцию с бромистым аллилом (выход 46%). Полимеризацию бицикло[2,2,1]гептен-2-бутилен-5 проводили при 25° в присутствии катализатора LiAl(C₄H₉)₄ — TiCl₄. Анализ ИК-спектров полученных полимеров показал, что используемый мономер полимеризуется частично как замещенный норборнилен, а частично как циклоалкан — замещенный α -олефин. Полимер растворим в бензоле и размягчается при 150°.

Ч. Бон, И. Шеффен, В. Стэттон. Предельно ориентированные полимеры: поликарилонитрил и поливинилтрифторацетат, стр. 531—549.

C. R. Bohn, I. R. Schaeffgen, W. O. Statton. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. J. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware.

В статье обсуждаются структура и свойства двух предельно ориентированных (это означает, что оси кристаллов ориентированы в одном направлении) полимеров — поликарилонитрила и поливинилтрифторацетата. На основании представлений о молекулярной структуре объясняны данные о дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектрах и тепловом расширении. Сделано предположение о том, что наличие порядка только между цепями [порядка в упаковке цепей] в поликарилонитриле и поливинилтрифторацетате связано главным образом со стерическим и дипольным внутримолекулярным взаимодействием. Это, несмотря на тактичность полимеров, ведет к ожесточению цепей, которое в первом случае настолько велико, что приходится сделать предположение о скрученной, спиралеобразной конформации цепей полимера. Можно полагать, что жесткие молекулярные цепи упаковываются в решетке подобно жестким стержням. Боковые группы (нитрильные и трифторацетатные) располагаются под различными углами по отношению к осям этих стержней таким образом, чтобы стерические и дипольные отталкивания сводились к минимуму. Непостоянство этих углов является причиной увеличения диффузности зазкваториальных рефлексов на рентгенограммах ориентированных полимеров и низких значений дихроических отношений отдельных связей ИК-области спектра. Эффект ожесточения цепей сильнее проявляется у поликарилонитрила; поэтому этот полимер характеризуется более высокой «точкой плавления», более высокой прочностью волокон при одинаковой ориентации, меньшей растворимостью, большей размытостью рефлексов на рентгенограмме и более низкими дихроическими отношениями, получающимися в поляризованных ИК-спектрах, чем поливинилтрифторацетат. На самом деле, поликарилонитрил, в противоположность поливинилтрифторацетату, ведет себя так, как если бы он был полностью ориентирован и не содержал аморфных областей в обычном смысле этого слова, как это следует из данных о теплоемкости и по отсутствию аморфного гало на рентгенограмме. Очевидно, что поливинилтрифторацетат не более синдиотактичен, чем обычный поливинилацетат, поскольку предельно ориентированный поливинилтрифторацетат может быть получен этерификацией промышленного поливинилового спирта. Следовательно, наблюдаемая предельная ориентация поливинилтрифторацетата в основном обусловливается не синдиотактической структурой полимера. Эти предельно ориентированные полимеры имеют свойства, промежуточные между свойствами обычных кристаллических и обычных аморфных полимеров.

Т. Уэнтингк, Л. Уилверт, Дж. Фанёф. Свойства поливинилденфторида. II. Инфракрасные спектры обычного и термодеструктированного полимера, стр. 551—562.

T. Wentink, L. J. Wilwerth, J. P. Phaneuf. Research and Advanced Development Division, Aveo Corporation, Wilmington, Massachusetts

В работе проведено изучение ИК-спектров поливинилиденфторида. Исследовались обычный и термодеструктированный образцы полимера. Наблюдались полосы поглощения, дающие информацию о фазовых превращениях и об изменениях, происходящих в процессе пиролитического разложения. В статье дано краткое обсуждение механизма термической деструкции поливинилиденфторида и рассчитаны коэффициенты адсорбции основных полос поглощения в ИК-области.

Н. Н. Семенов. Коллективные взаимодействия при полимеризационных процессах при низких температурах и в полимерах с сопряженными связями, стр. 563—596. Институт химической физики АН СССР, Москва

В первой части статьи рассматривается низкотемпературная полимеризация и предлагается гипотеза, объясняющая механизм этой полимеризации. Во второй части дано обсуждение свойств нового класса полимеров. При этом подчеркивается особая роль коллективизации электронов и энергетических уровней при полимеризационных процессах и их влияние на физические свойства полимеров с сопряженными связями.

Х. Окамото, К. Секикава. Фазовое равновесие в растворах полидисперсных полимеров и фракционирование, стр. 597—607.

H. Okamoto, K. Sekikawa. The Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Musashino, Tokyo, Japan

Исследовано фазовое равновесие в растворах полидисперсных полимеров. Экспериментально было показано, что система, содержащая линейный полизтилен, ксилол и этиленгликоль, приближенно описывается теорией Флори. Для того чтобы получить более точное описание системы, авторы модифицировали соотношение Флори. Предложен метод, пользуясь которым можно рассчитать распределение по молекулярным размерам отдельной фракции полимера, если известно распределение по молекулярным размерам нефракционированного полимера. В статье также кратко обсуждаются условия, благоприятствующие эффективному фракционированию.

Г. Морн, П. Рот, А. Шульц. Свойства разбавленных растворов и молекулярный вес сopolимера трифтормонитрозометана с тетрафторэтапеном, стр. 609—619.

G. Morneau, P. Roth, A. Shultz. Minnesota Mining and Manufacturing Company Central Research Department, St. Paul, Minnesota

Сополимер, полученный из тетрафторэтапена и трифтормонитрозометана, был изучен методом светорассеяния в 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторметане (Фреон-113) и методом определения вязкости растворов в Фреоне-113 и перфтортрибутиламине (ФТБА). Измеренные молекулярные веса колебались в пределах $2 \cdot 10^5$ — $2,4 \cdot 10^6$. Для обоих растворителей получены соотношения, определяющие зависимость вязкости от молекулярного веса: ФТБА, 25° , $[\eta] = 8,77 \cdot 10^{-5} M_w^{0,66}$; Фреон-113, 35° , $[\eta] = 3,80 \cdot 10^{-4} M_w^{0,51}$.

Исключительная устойчивость полимера в действии нефторированных растворителей объясняется на основании его низкого параметра растворимости δ , величина которого была установлена и оказалась равной 5,2. Из рассмотрения величин корня квадратичного из среднеквадратичного расстояния между концами цепи следует, что сегмент цепи, который можно считать независимым, состоит из 24 атомов, образующих цепь. Результаты фракционирования полимеров свидетельствуют о широком распределении по молекулярным весам с аномально большой низкомолекулярной фракцией.

А. А. Берлин. Полимеры с системой сопряженных связей и гетероатомами в цепи сопряжения, стр. 621—641. Институт химической физики АН СССР, Москва

R. Miller, L. Nielsen. Кристаллографические данные для различных полимеров. II, стр. 643—656.

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

А. Ставерман, Дж. Меттгерт, А. Шорс. Некоторые свойства производных амилозы, стр. 657—662.

A. Staverman, J. Muetgeert, A. Schors. Plastics Research Institute, T. N. O., Delft, Holland

Г. Одиан, М. Собел, А. Росси, Р. Клейн. Радиационно-инициированная привитая сополимеризация. Эффект Троммсдорфа в присутствии метанола, стр. 663—673.

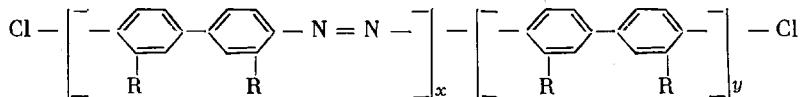
G. Odian, M. Sobel, A. Rossi, R. Klein. Radiation Applications Inc., Long Island City, New York

В работе была изучена радиационно-инициированная привитая сополимеризация стирола с полизтиленом низкого давления. Было найдено, что разбавление стирола метанолом вызывает увеличение скорости прививки, причем наибольший эффект достигается при содержании приблизительно 70 об. % метанола. Как ускоренная, так и неускоренная привитая сополимеризация приводят к получению гомогенных привитых сополимеров. Эксперименты, в которых метанол как разбавитель заменялся *n*-октаном

показали, что ускоряющее действие метанола хорошо объясняется эффектом типа эффекта Троммсдорфа. Были рассчитаны значения k_p^2/k_t для реакций прививки в различных растворах стирол—метанол. Найдено, что величина k_p^2/k_t при прививке больше, чем при гомополимеризации, в 1000 раз и что она растет по мере повышения концентрации метанола в смеси с мономером.

А. А. Берлин, В. И. Лиогонский, В. П. Парини. Синтез и свойства некоторых ароматических полимеров, стр. 675—682. Институт химической физики АН СССР, Москва.

Многоядерные органические соединения отличаются значительной термостойкостью. Было показано, что в ряде случаев они обладают полупроводниковыми свойствами. С этой точки зрения развития методов синтеза и исследование ароматических полимеров с общей системой сопряженных связей представляет как теоретический, так и практический интерес. Такие полимеры были синтезированы авторами разложением бис-диазосоединений аммиачным раствором одновалентной меди, а также разложением бис-нитрозоацетатов. В частности, использовались 4,4-бис-диазидифенил, 4,4-бис-диазодитолил, 4,4-бис-диазидифенил-3,3-дикарбоновая кислота и бензидин-бис-нитрозоацетат. При разложении бис-диазосоединений образуются порошки от оранжевого до коричневого цветов, растворимые в концентрированной серной кислоте и нерастворимые в большинстве органических растворителей. По данным анализа, по-видимому, образуется



где R может быть H, COOH или CH₃. В среднем одна азогруппа приходится на 4—10 бензольных колец и 2 атома хлора — на каждые 10—20 колец. Средний молекулярный вес, определенный для одного из образцов карбоксилсодержащего полимера, оказался равным 3000. При нагревании до 400° полимер декарбоксилируется, при 450° начинается разложение самого полимера. На кривых вязкости растворов (на графиках зависимости η_{ud}/c от c) отмечается аномальный рост вязкости растворов в интервале от 0,1 до 1%. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что концентрация неспаренных электронов в полимере равна приблизительно 10¹⁹ е⁻¹. Нагревание образцов приводит к увеличению концентрации неспаренных электронов на 1—2 порядка. Получены ИК-спектры и рентгенограммы этих веществ. Очевидно, что процесс образования полимеров из бис-диазосоединений носит радикальный характер, что приводит к образованию стабильных радикалов с низкой активностью. Низкомолекулярные фракции, выделенные из полимеров, плавятся и растворимы в бензоле. Они реагируют с диэтилбензолом, давая неплавкие и нерастворимые термостойкие продукты. Карбоксилсодержащие полимеры образуют соли с переходными элементами, которые, по-видимому, являются внутрикомплексными соединениями с межмолекулярными связями. Продукты разложения бензидиндинитрозоацетата аналогичны продуктам разложения бис-диазидифенила, но содержат меньше неспаренных электронов.

Ч. Камикс, Д. Ротеман. Диффузия газов и паров через пленки из сополимера поливинилхлорида и поливинилацетата. I. Эффект, сопровождающий процесс стеклования, стр. 683—698.

C. Kumins, J. Roteman. Interchemical Corporation, Central Research Laboratories, New York, New York

Была изучена зависимость удельного объема сополимера поливинилхлорида с поливинилацетатом от температуры. Оказалось, что для этого сополимера существует две температуры перехода второго рода: 30° и 77°. В ранее опубликованных работах не содержалось сведений о более низкой из этих двух температур. Были измерены при различных температурах коэффициенты диффузии для нескольких газов с различными ван-дер-ваальсовскими диаметрами, и по этим данным были рассчитаны энергии активации диффузии. Найдено, что энергии активации являются экспоненциальными функциями диаметров молекул газов. Неожиданно оказалось, что для газов, молекулы которых обладают малым радиусом, наклон прямых на графике зависимости логарифма коэффициента диффузии от 1/T не меняется при обеих температурах перехода. С другой стороны, процессы переходов при температурах стеклования влияют на процесс диффузии двуокиси углерода и паров воды через пленку сополимера. В случае двуокиси углерода наклон прямой на графике зависимости логарифма коэффициента диффузии от 1/T изменяется при более низкой температуре перехода (30°). В случае диффузии паров воды, напротив, коэффициент диффузии нормально растет с повышением температуры вплоть до температуры второго перехода (77°). В этой точке коэффициент диффузии растет с повышением температуры значительно быстрее. Авторы предлагают объяснение аномально высоких значений коэффициента диффузии для паров воды.

Ч. Камикс, Дж. Ротеман. Диффузия газов и паров через пленки из сополимера поливинилхлорида и поливинилацетата. II. Влияние подвижности полимерных сегментов, стр. 699—711.

C. Kumins, J. Roteman. Interchemical corporation, Central Research Laboratories, New York, New York

Используя уравнение, выведенное Ф. Бьюечем, авторы рассчитали минимальные значения свободных объемов, которые необходимы для диффузии газов с различными размерами молекул через сополимер поливинилхлорида с поливинилацетатом. Оказалось, что при увеличении диаметра молекул диффундирующего газа минимальное значение свободного объема увеличивается экспоненциально. Модификация уравнения Уильямса, Ландела и Ферри, проведенная Бьюечем, позволила использовать данные о диффузии для определения числа полимерных сегментов, которые взаимодействуют в процессе диффузии каждого определенного газа. Из данных о диффузии газов были также рассчитаны внутреннее давление полимера и энергия активации вязкого течения. В статье дано обсуждение полученных результатов.

Ф. Родригес, Р. Гиви В. Джиир. Полимеризация акриламида с использованием в качестве инициатора системы персульфат — метабисульфит, стр. 713—719.

F. Rodriguez, R. Givey, W. C. Geer. Laboratory for Rubber and Plastics, Cornell University, Ithaca, New York

Для инициирования полимеризации акриламида (M) в воде была использована окислительно-восстановительная система персульфат аммония — метабисульфит патрия ($J_1 - J_2$). До 50—70%-ной конверсии скорость реакции описывается уравнением: $R_p = - (d[M]/dt) = K([J_1][J_2])^{1/2} [M]^{1/2} [M_0]^{-1/2}$, где R_p — скорость полимеризации, а величины в квадратных скобках — концентрации соответствующих веществ. $[M_0]$ — концентрация мономера при $t = 0$. В исследованной области $K(30^\circ) = 1,20 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Оказалось, что энергия активации реакции равна 26 ккал/моль и K зависит от концентрации ионов $[\text{Fe}^{++}]$ (моль·л⁻¹): $K(30^\circ) = 1,20 + 3500[\text{Fe}^{++}]^{1/2}$. Среднечисловая степень полимеризации, \bar{x}_n не зависит от $[\text{Fe}^{++}]$, температуры и $[J_1]$, однако: $\bar{x}_n = 0,8 [M_0]/[J_2]$. Для температур от 30 до 50° и при pH = 7,0 эти выводы справедливы при величинах концентраций компонентов (моль·л⁻¹), которые могут изменяться в пределах: $[M_0]$ от 0,4 до 2,0; $[J_1]$ — от 0,2 до $3,2 \cdot 10^{-3}$; $[J_2]$ — от 0,13 до $2,8 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Fe}^{++}]$ от 0 до $19 \cdot 10^{-3}$; $[J_3]/[J_2]$ от 0,16 до $3,2 \cdot 10^{-6}$ и $[M_0]/[M]$ от 1 до 3,5.

Дж. Сайкес, Дж. Томас. Радиационноинициированная привитая сополимеризация 4-винилипиридина и акриламида к найлону-6,6, стр. 721—729.

J. A. W. Sykes, J. K. Thomas. Isotope Research Division, Atomic Energy Research Establishment, Wantage Research Laboratory, Wantage, Berkshire, England

К найлону-6,6 были привиты значительные количества 4-винилипиридина и акриламида. Это достигалось разложением в присутствии указанных мономеров перекисей и гидроперекисей, которые образовались при облучении полимера γ -лучами на воздухе. Кинетика процесса прививки объясняется на основании предположения о диффузии мономера в найлон. В статье также сообщается об увеличении окрашиваемости найлона благодаря привитым цепям, содержащим амины, и о понижении поверхностной прочности привитого сополимера при образовании четвертичных аммониевых оснований с диметилсульфатом.

М. Уайт, Г. Дорион. Диффузия в геле спитого полиакриламида, стр. 731—739.

M. L. White, G. H. Dorion. Central Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut.

В работе определены коэффициенты диффузии сахарозы, мочевины, хлористого калия и тяжелой воды (D_2O) в геле сополимера акриламида с метилен-бис-акриламидом, как функции концентрации полимера и степени спшивания. Найдено, что величины коэффициентов диффузии понижаются с ростом концентрации полимера, но почти не зависят от степени спшивания. Экстраполяция до нулевой концентрации полимера приводит к значениям величин коэффициентов диффузии, хорошо совпадающим с известными значениями для растворенных диффундирующих веществ в чистой воде. Это показывает, что в изучаемых системах отсутствует специфическое взаимодействие геля как с электролитами, так и неэлектролитами. Равновесные величины коэффициентов для диффузии по прошествии очень большого промежутка времени свидетельствуют о том, что при рассмотрении диффузии следует учитывать всю воду, содержащуюся в геле. Это означает, что в системе отсутствует «связанная» вода. Расчет средних размеров пор из данных о диффузии дает значения, которые согласуются с ранее опубликованными данными, полученными из измерений проницаемости воды. Результаты работы подтверждают гипотезу о том, что гель имеет структуру, похожую на «нагромождение перепутанных кустов».

Р. Мичел, У. Мэрфи. Внутримолекулярные перегруппировки в поликетонах, стр. 741—751.

R. H. Michel, W. A. Murphrey. Film Department, E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Buffalo, New York

Полимерные кетоны с боковыми карбонильными группами (сополимеры этилена с окисью углерода) были превращены с помощью перегруппировок Шмидта и Бек-

мана в полiamиды. Преимущественный внутримолекулярный характер этих реакций обусловил превращение с небольшим понижением молекулярного веса.

М. Иноэ. Кинетика кристаллизации поликапрамида, стр. 753—766.
M. Inoue. Plastics Department, Toyo Rayon Co., Ltd., Nagoya, Japan

В статье обсуждается кинетика кристаллизации поликапрамида (нейлон-6) в изотермических условиях. Измерены изменения температуры в образцах в ходе кристаллизации. Температура внутри образцов, помещенных в кристаллизационную баню при $200-210^\circ$, выше на $2-3^\circ$, чем температура бани. Ниже 200° изотермическая кристаллизация в строгом смысле слова не может быть получена, так как в этих условиях не существует стабильных переохлажденных состояний. Процесс изотермической кристаллизации протекает в две стадии. На первой стадии, к которой приложимо уравнение Аврами, n равно 4 при $210-215^\circ$ и 2,5 — ниже 207° . Эта величина быстро падает между 207 и 210° . На второй стадии происходит релаксация неудобно расположенных молекул и совершенствование кристаллов; скорость изменения плотности, в противоположность первой стадии, возрастает с повышением температуры кристаллизации. Однако процессы, идущие на первой и второй стадиях, до некоторой степени перекрываются. Полимер с более высоким молекулярным весом кристаллизуется с меньшей скоростью, чем полимер с низким молекулярным весом. Скорость кристаллизации зависит от энергии активации течения, причем влияние этой энергии активации на скорость больше при более высоких температурах кристаллизации. Предположим, что $n = 4$, тогда $\log k$ линейно зависит от $T_{пл}/(\Delta T)T$ или $T_{пл}^2/(\Delta T)T$, где $T_{пл}$ — температура плавления. $T_{пл}$ растет с температурой кристаллизации, особенно если последняя выше 210° .

Г. Сметс, В. де Винтер, Т. Делценне. Привитая и блок-фотополимеризация, стр. 767—777.

G. Smets, W. de Winter, G. Delzenne. Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain, Belgium

При полимеризации винильных мономеров, облучаемых видимым светом, в присутствии красителей (эозина, сафранина и акридиноранжа), аскорбиновой кислоты и кислорода, проводимой по методу Остера, краситель входит в полимерную молекулу в виде лейко-формы. При синтезе N-эозинполивиниламина одна десятая аминогруппа несет на себе группу красителя. Этот полимер был использован для синтеза привитых сополимеров поливиниламина с акриламидом, акриловой кислотой, акрилонитрилом и стиролом. Привитый сополимер был выделен фракционированием; выход сополимера особенно велик при сополимеризации с акриламидом и акриловой кислотой. Содержание привитых мономеров в сополимере оказалось равным 41% (акриламид), 38% (акриловая кислота), 14% (акрилонитрил) и 36% (стирол). Описанный метод дает также возможность синтезировать полимеры с привитыми цепями разной химической природы путем последовательной фотополимеризации двух различных мономеров, например акриламида и акриловой кислоты. Аналогично, из N-эозинполиметилметакрилата были получены блок-сополимеры со стиролом и акриламидом с содержанием этих мономеров в сополимере 40 и 79% соответственно. Гидролизом было показано, что группы лейко-красителя составляют промежуточное звено в этих блок-сополимерах между двумя цепями, каждая из которых состоит из мономерных звеньев одного типа.

Н. Гартлер, К. Нильленгрен. Гетерогенный гидролиз целлюлозы с помощью полимерной кислоты. 2. Определение эффективности кислотного гидролиза методом инверсии сахарозы, стр. 779—785.

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

Для случая инверсии сахарозы была определена эффективность кислотного гидролиза в присутствии полистиролсульфокислоты и серной кислоты. «Эквивалентные» концентрации кислот, которые были определены из этих опытов, могут быть использованы при гетерогенном гидролизе целлюлозных материалов. Наблюдаемая разница в скорости гидролиза может быть отнесена за счет эффекта диффузии полимерной кислоты, который в этом случае более ощутим, чем в случае кислоты низкого M_w .

Ф. Эндрьюс, М. Брайден. Реакция озона с поверхностью натурального каучука и ее зависимость от приложенного напряжения, стр. 787—798.

F. H. Andrews, M. Braden. The Natural Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts., England

С помощью электронной микроскопии была изучена реакция озона с поверхностью натурального каучука (*цис*-полиизопрена). Поверхность ненапряженного каучука претерпевает разложение со скоростью, согласующейся с теорией диффузии и одновременно протекающей химической реакции. В случае напряженных образцов скорость проникновения озона в полимер заметно выше, но причина этого носит скорее физическую, чем химическую природу. Как для напряженных, так и для ненапряженных образцов наблюдались области, где реакция шла на большую глубину (в таких местах полимер подвергался травлению); в случае напряженных образцов такие области приходились также на места трещин, возникших при ориентации. Причину этих явлений можно объяснить, используя критерий Гриффита, причем необходимо

постулировать, для случая иенапряженных образцов, заранее существующие напряжения на поверхностях. В статье кратко обсуждается соотношение микроскопических дефектов и трещин и макроскопических трещин, вызванных реакцией каучука с озоном.

Е. Леонард, В. Лоэб, Дж. Мэсон, Дж. Стенстром. Новый синтетический эластомер из хлорфосфорилированного полиолефина. II. Влияние структуры полиолефина на свойства вулканизата, стр. 799—810.

E. C. Leonard, W. E. Loeb, J. H. Mason, J. A. Stenstrom. Research Division, Union Carbide Plastics Company, Bound Brook, New Jersey

В статье представлены данные о влиянии структуры сополимера этилена и пропилена на свойства полученного из него вулканизованного хлорфосфорилированного сополимера. Кристалличность сополимера оказывает заметное влияние на свойства вулканизата. Чем выше кристалличность сополимера, тем выше наблюдаемые гистерезисные значения и остаточная деформация вулканизата. На кристалличность сополимера, образующегося при сополимеризации этилена с пропиленом, оказывает существенное влияние используемый катализатор. Так, если одним из компонентов катализатора является треххлористый титан, то образуется более кристаллический сополимер, чем в случае использования солей ванадия. Молекулярный вес сополимера влияет на предел прочности на разрыв вулканизата, но не влияет на термостойкость растяжимость и гистерезисные потери.

И. Чатани, Т. Такизава, Ш. Мурахаси, У. Саката, У. Нишимура. Кристаллическая структура поликетона (сополимера этилена и окиси углерода в отношении 1 : 1), стр. 811—819.

Y. Chatany, T. Takizawa, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Sakai, Osaka, Japan, Sh. Murahashi, U. Sakata, U. Nishimura, Department of Polymer Science, Faculty of Science, Osaka University, Nakanoshima, Osaka, Japan

Используя метод дифракции рентгеновских лучей, авторы изучили кристаллическую структуру поликетона (сополимера этилена и окиси углерода в соотношении 1 : 1), который был получен сополимеризацией этилена с окисью углерода, инициированной γ -лучами. Для этого сополимера найдена орторомбическая элементарная ячейка с пространственной группой D_{2H}^{16} (*Pnam*) и параметрами: $a = 7,97 \text{ \AA}$, $b = 4,76 \text{ \AA}$, c (ось волокна) = $7,57 \text{ \AA}$. Главная цепь валентностей имеет форму плоского зигзага. Упаковка молекул друг относительно друга аналогична упаковке молекул полиэтилена; $C=O$ -группы расположены на двух эквивалентных уровнях, Z равно $1/4$ и $3/4$. Определены кажущиеся анизотропные тепловые колебания молекулы. Показано, что тепловые колебания в направлении, перпендикулярном оси волокна, в 3 раза сильнее, чем в направлении вдоль волокна. Далее, из сопоставления предыдущих исследований поликетонов с различными молярными отношениями этилена и окиси углерода в сополимерах был получен интересный результат: чем больше доля $C=O$ в сополимере, тем длиннее ось a и меньше ось b .

Д. Хармер, Дж. Рааб. Сшивание и деструкция сополимера винилхлорида и винилidenхлорида, вызванные облучением, стр. 821—826.

D. E. Harmer, J. A. Raab. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

В то время как общепринятым является мнение, что излучение высокой энергии, действуя на поливинилхлорид, вызывает преимущественно сшивание полимера, вопрос о процессах, происходящих в сополимере винилхлорида и винилденхлорида, оставался неясным. Обычно полагали, что в этом случае происходит деструкция. Авторами было найдено, что в некоторых сополимерах винилхлорида и винилиденхлорида процесс образования межцепочных связей (или связей между концами полимерных цепей) преобладает над процессом распада полимерных молекул. Соотношение скоростей этих двух реакций является функцией содержания винилиденхлорида в сополимере. Хотя при облучении степень сшивания растет с повышением температуры и уменьшается в присутствии кислорода, гораздо большее влияние на этот процесс оказывает физическая природа (или предыстория образца, связанная с его тепловым режимом) самого сополимера, находящегося в твердом состоянии.

В. Бишоп. *цикло-транс*-Изомеризация полибутиданена, инициированная серой, стр. 827—839.

W. A. Bishop. Copolymer Rubber & Chemical Corporation, Baton Rouge, Louisiana

Авторами было найдено, что как *цикло*-1,4-полибутиданен, так и *транс*-1,4-полибутиданен изомеризуются при нагревании в присутствии серы. В широком интервале температур и концентраций серы была изучена кинетика изомеризации высокомолекулярного *цикло*-1,4-полибутиданена. Полученные данные удовлетворяют кинетическому уравнению первого порядка; эффективная константа скорости в этом уравнении прямо пропорциональна начальной концентрации серы. Найденная кажущаяся энергия активации оказалась равной $30,1 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$. Найдено также, что изомеризация вызывается перекисью кумола. Сравнение механизмов изомеризации, вызываемой серой и перекисью кумола, показывает, что природа взаимодействия двойной связи с инициирующим веществом в этих двух случаях существенно различается. Взаимодействие серы с двойной связью описывается образованием π -комплекса, при разложении которого образуется свободно врачающийся радикал, в то время как инициирование изомеризации перекисью, по-видимому, заключается в прямом присоединении радикала к двойной связи.