

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1963

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE 59, № 167, 1962

Э. Прайд, Р. Эль, Х. Титер, Дж. Кован. Конденсационные полимеры из 3,9-бис-(7-карбометоксигентил)-2,4,8,10-тетраоксасицикло[5,5]ундекана. I. Поли(эфирацетали) и новый метод их сшивания. стр. 1—11.

E. H. Pryde, R. A. Awl, H. M. Teeter, J. C. Cowan, Northern Regional Research Laboratory, Northern Utilization Research and Development Division, U. S. Department of Agriculture, Peoria, Illinois

3,9-бис-(7-Карбометоксигентил)-2,4,8,10-тетраоксасицикло[5,5]ундекан (пентаэритритацеталь метилазелапивого альдегида) в присутствии основных катализаторов подвергался реакции поликонденсации с этиленгликолем либо в присутствии других двухосновных эфиров, либо без них. При этом образовывались линейные полимеры. Эти линейные поли(эфирацетали) легко сшивались *n*-толуолсульфокислотой и различными окислами металлов и солями, такими, как окись цинка, ацетат цинка, окись свинца, окись магния. Сшитые полимеры представляли собой нерастворимые, неплавкие, прозрачные твердые вещества, обладающие сильной адгезией к стеклу.

Р. Хоземан, В. Шрамек. Статистические методы расчета распределения молекул полимеров для полидисперсных систем на основании экспериментальных данных по фракционному осаждению. I. Математические основы, стр. 13—27.

R. Hosemann, Fritz — Haber — Institut der Max — Planck Gesellschaft, Berlin-Dahlem; W. Schramek, Teltow — Seehof bei Berlin, Deutschland

Определены статистические элементы (моменты \bar{P}^n , средний коэффициент полимеризации \bar{P} , стандартное отклонение $\Delta \bar{P}$ и полидисперсность g) для вычисления распределения макромолекул в растворе высокополимеров и показано различие между числовым распределением $h(P)$ и статистическим распределением по массам $H(P)$. Используя гамма-функцию Γ , авторы дают наиболее общий вид функции распределения с тремя параметрами:

$$H(P) = (1/c) f(n, t) (P/c)^n \exp\{-\frac{1}{c}(P/c)^t\}$$

$$f(n, t) = t/\Gamma\left(\frac{n+1}{t}\right).$$

Особыми случаями этого распределения, помимо других, являются статистика Максвелла и функция распределения Флори: $m_p = P^{P-1} (1-p)^2$ и Шульца: $m_p = (1/n!) (-\ln \alpha)^{n+1} P_n \alpha^P$, которые применяются соответственно для процессов линейной и разветвленной полимеризации. Для систем, характеризующихся высокой полидисперсностью, рассмотрена функция распределения Крамер — Ланзинга:

$$m_p = (1/\beta \pi^{1/2}) (1/P) \exp\{-y^2\}; \quad y = \ln \frac{P}{P_0} / \beta$$

и графическое изображение этой функции в виде интегральной кривой на диаграмме сумм вероятностей согласно Беслау. Даны математические соотношения между параметрами c , n , t , β , P_0 и статистическими элементами \bar{P} и g для всех кривых распределения.

Р. Хоземан, В. Шрамек. Статистические методы расчета распределения молекул полимеров для полидисперсных систем на основании экспериментальных данных по фракционному осаждению. II. Методы расчета, стр. 29—50.

R. Hosemann, Fritz — Haber — Institut der Max — Planck Gesellschaft, Berlin-Dahlem; W. Schramek, Teltow — Seehof bei Berlin, Deutschland

Общепринятым методом вычисления, с применением так называемой ступенчатой кривой расчета, с большой погрешностью найдено стандартное отклонение ΔP . Ошибки вычисления обусловлены невозможностью измерения самого высокого коэффициента полимеризации в полидисперсной системе. Дана оценка этих погрешностей и показано их влияние на ошибку в определении полидисперсности g . Подробно эти погрешности, которые названы эффектом обрыва, будут изложены в сообщении III. При правильном использовании полиграфического метода вычисления в зависимости от вида функции можно получить правильные сведения в пределах нескольких процентов. Это иллюстрируется на конкретном примере фракционирования. Описан новый статистический расчет с применением функции Дирака δ , который позволяет полностью освободиться от вышеупомянутых ошибок в интерпретации результатов фракционирования. В этом методе используются исключительно экспериментальные 2к-данные и важное отношение, касающееся характеристик фракции. С помощью теории равновесия Шульца дается полный расчет теоретической кривой распределения для высокополимерной полидисперсной системы с восемью фракциями, распределенными почти равномерно, и обсуждаются полученные результаты.

R. Х'земан, В. Шрамек. Статистические методы расчета распределения молекул полимеров для полидисперсных систем на основании экспериментальных данных по фракционному осаждению. III. Эффект обрыва и его оценка, стр. 51—70.

R. Hosemann, Fritz — Haber — Institut der Max — Planck Gesellschaft, Berlin — Dahlem; W. Schramek, Teltow — Seehof bei Berlin, Deutschland

Целый ряд систематических ошибок в вычислении функции распределения происходит из-за того, что не известен максимальный коэффициент полимеризации P_e , встречающийся в полидисперсных полимерах, а также из-за ограниченного числа фракций и недостаточных сведений относительно функции распределения $H_n(P)$ отдельных фракций n . Эти ошибки особенно значительны, как упоминалось во втором сообщении, при применении общепринятого метода расчета с помощью ступенчатой функции Шульца. Они аналогичны ошибкам, систематически встречающимся при расшифровках рентгенограмм, которые обозначаются как «эффект обрыва» и могут быть оценены с помощью удобного уравнения. Кроме того, эффект обрыва вычисляется и для расчета вида функции. Шульцем и Динглигером было проведено фракционирование полистирола и показано, что названные два метода дают весьма различающиеся значения полидисперсности g ; эффект обрыва значительно меньше в случае расчета вида функции, чем для расчета ступенчатой функции. Однако различие между результатами не превышает величины ошибки, вычисленной из эффекта обрыва. Поэтому данная оценка погрешности должна рассматриваться в основном как правильная. К результатам же, полученным с помощью ступенчатой кривой, нужно относиться с осторожностью. Наконец, две схемы фракционирования наряду с экспериментом демонстрируют эффективность негипотетического метода расчета. Полный анализ этих схем показывает, что значение $a = \Delta_n P / P_n$, относящееся только к свойствам, присущим каждой индивидуальной фракции, в пределах нескольких процентов остается постоянным для всех фракций системы. Вычислив несложным способом среднее квадратичное значение этой величины, окончательно получаем простое уравнение, имеющее важное практическое применение. Таким образом, для исследуемой полидисперсной системы значения P и g даются следующими уравнениями:

$$P = \sum_{n=1}^k m_n P_n \quad \text{и} \quad g^2 = \bar{x}^2 (1 + g_a^2) + g_a^2.$$

Последнее выражение содержит, кроме a , еще величину g_a , получаемую из 2к-данных, непосредственно полученных из эксперимента по фракционированию (m_n и P_n).

И. Гомори, О. Млжник, И. Штимель. Термоокислительная деструкция полиэфиров. Доклад по изучению реакций деструкции некоторых типов линейных полиэфиров, стр. 71—77.

I. Gömöry, O. Mlejnek, I. Štimel, Výskumý Ustov Kablov a Izolantov, Bratislava, Czechoslovakia.

Эта статья представляет собой часть обширных исследований по термической и термоокислительной деструкции. В ней обсуждаются результаты анализов продуктов, полученных при разложении гликоловых эфиров фталевой, малеиновой, адипиновой и себациновой кислот. Эксперименты проводили на установках, специально приспособленных для этих целей. Образцы подвергались нагреванию при 200, 250 и 300° в токе воздуха в течение различных интервалов времени от 4 до 200 час. Продукты разложения разделяли и анализировали классическими методами, а также методом хроматографии на бумаге. Одни из продуктов были определены количественно, другие только качественно. Среди продуктов для всех исследованных типов полиэфиров были обнаружены мономеры, формальдегид, ацетальдегид, муравьиная кислота,

уксусная кислота, углекислота, окись углерода, вода и соединения типа оксиальдегидов, оксикислот и альдегидокислот, состав которых точно не определен. Кроме того, среди продуктов разложения гликольдициновых и гликольсебациновых кислот и альдегидов были обнаружены вещества с тремя и более атомами углерода в молекуле. Бензойная кислота является специфическим продуктом разложения гликольфталата, так же как циклопентанон — в случае гликольдицинатов. Качественно состав продуктов разложения незначительно изменялся с изменением температуры и продолжительности эксперимента, количественный состав изменяется очень сильно. С количественной точки зрения основными продуктами разложения являются мономеры, окись и двуокись углерода, а также вода. Предложен механизм деструкции, который включает последовательные реакции (гидролиз, этерификацию и переэтерификацию), приводящие, с одной стороны, к образованию свободных концевых групп и мономеров, а с другой, — к радикальным реакциям, продуктами которых являются главным образом окисленные вещества, соответствующие структурным звеньям полимеров.

М. Кучера, И. Ланикова. Термостабильность полидиметилсилоксана. II. Образование устойчивых комплексов на основных активных центрах, стр. 79—85.

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

Найдено, что амфотерные гидроокиси обладают большой способностью дезактивировать «живущие» концы полидиметилсилоксановых молекул. Они не только препятствуют полимеризации, но также подавляют образование сшивок между полимерными молекулами (что обусловлено окислением метильных групп). Бензойная кислота также приводит к дезактивации активных центров. Однако она действует на силоксановые связи при повышенных температурах и способствует уменьшению молекулярного веса полидиметилсилоксана. Это нежелательное уменьшение молекулярного веса не вызывается бензойной кислотой только в полимерах, которые первоначально содержали основные активные центры; то же самое найдено и в случае полимеров, не имеющих никаких «живущих» концов, или же если эти «живущие» концы были удалены превращением их в стабильные комплексы нагреванием до 150° (как в случае с $\text{SiOP}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$).

Э. Шенфилд. Получение и физические свойства гомологического ряда полиформальуретанов, стр. 87—92.

E. Schonfeld, Central Research Laboratory, Nopco Chemical Company, Harrison, New Jersey

α,ω -Гликоли, содержащие от двух до десяти атомов углерода, взаимодействовали с параформальдегидом. Из гликолов с пятью или более углеродными атомами образовывались устойчивые полимеры. Они были низкомолекулярны и бифункциональны по отношению к гидроксиду. Реагируя с толуилидендиизоцианатами, полиформали превращались в спиртовые ургановые эластомеры. По физическим свойствам эластомеры, образовавшиеся из полиформалей с различным числом метиленовых групп в исходном гликоле, не различались в значительной степени.

Т. Симаноучи, М. Асахина, С. Эномото. Модули эластичности ориентированных полимеров. I. Единичная спираль, полиэтилен, политетрафторэтилен и общая формула, стр. 93—100.

T. Shimanouchi, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, Japan; M. Asahina, S. Enomoto, Kureha Kasei Company, Ltd., Tokyo Laboratory, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Представлен метод вычисления модулей эластичности полимеров, имеющих структуру единичной спирали, на основе силового поля Юрей — Брэдли. Вычисленные значения для полиэтилена и для политетрафторэтилена соответственно равны $3,4 \cdot 10^{12}$ и $1,6 \cdot 10^{12}$ дин/см². Первая величина согласуется с полученными данными для растянутых образцов линейных углеводородов и находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными для полиэтилена. Приведена также общая формула для сложной спирали.

М. Асахина, С. Эномото. Модули эластичности ориентированных полимеров. II. Полимеры типа $(-\text{A}_1 - \text{A}_2 -)_n$, стр. 101—111.

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

Вычислены модули эластичности полимеров типа $(-\text{A}_1 - \text{A}_2 -)_n$. Поливинилхлорид может служить структурной моделью плоского зигзага для полимеров типа $(-\text{A}_1 - \text{A}_2 -)_n$. Вычисленное значение E составляет 10^{12} дин/см². Так как полизобутилен, изотактический полипропилен и полиоксиметилен имеют спиральные структуры, то для них E равно 10^{11} дин/см². Показано, что для полимеров спиральной структуры вычисленная величина E меньше, чем для полимеров со структурами плоского зигзага.

С. Эномото, М. Асахина. Модули эластичности ориентированных полимеров. III. Полимеры типа $(-A_1 - A_2 - A_3 -)_n$ и типа $(-A_1 - A_2 - A_3 - A_4 -)_n$, стр. 113—128.
S. Enomoto, M. Asahina, Kureha Kasei Company, Ltd., Tokyo Laboratory, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

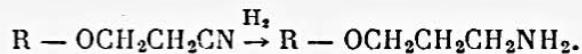
Вычислен модуль эластичности для полиэтиленгликоля. Его значение составляет $4,5 \cdot 10^{10} - 4,8 \cdot 10^{10}$ дин/см²; это меньше, чем ранее вычисленные величины для полимеров типа $(-A_1 - A_2 -)_n$ и типа $(-A -)_n$. Считают, что такие малые величины обусловлены большими изменениями углов внутреннего вращения в полиэтиленгликоле. Расчет модуля эластичности был применен к поли-3,3-бис-(галогенометил)оксициклоутанам для определения соотношения модулей эластичности с ван-дер-ваальсовскими радиусами атомов галогенов.

Л. Александру, М. Оприш, А. Чиоканель. Цианэтиловый и аминопропиловый эфиры поливинилового спирта, стр. 129—137.

I. Alexandru, M. Opris, A. Ciocană, Institute for Chemical Research, Bucharest, Rumania

Присутствие свободных гидроксильных групп в поливиниловом спирте дает широкую возможность для изменения свойств этого мономера — факт, представляющий практический и теоретический интерес. Получены результаты изучения расположения пиритильной и аминогрупп в поливиниловом спирте. Несмотря на то, что реакция цианэтилирования уже описана в литературе, она все же остается недостаточно изученной. Реакцию проводили в органической среде. Настоящее исследование касается влияния на степень цианэтилирования химической природы вещества, используемого в качестве реакционной среды, предварительного набухания полимера, молярного соотношения реагентов и времени реакции. Было определено соотношение между степенью кристалличности поливинилового спирта и его реакционной способностью в реакции цианэтилирования. Найдено, что с увеличением кристалличности степень цианэтилирования и реакционная способность уменьшаются. Отсюда следует, что реакция происходит преимущественно в аморфных областях. В зависимости от степени цианэтилирования изменялась структура поливинилового спирта, который превращался в каучукоподобную массу. Растворимость поливинилового спирта в воде также падает с увеличением степени цианэтилирования.

Поливиниловый спирт, у которого 35—40% гидроксильных групп участвовало в реакции цианэтилирования, не растворим в воде даже при нагревании. При восстановлении цианэтилированного полимера получается полiamинопропилвиниловый эфир:



Были исследованы влияние реакционной среды, давления, температуры, концентрации, типа катализатора и т. д. на степень восстановления. Наибольшее влияние оказывает степень цианэтилирования исходного полимера. Был синтезирован поливиниловый спирт, 30—35% гидроксильных групп которого связаны эфирной связью с аминопропанолом. Этот полимер нерастворим в воде и метаноле, но частично растворим в ацетоне, бензole и диметилформамиде и представляет собой каучукоподобную массу.

М. Тсубои. Инфракрасный дихроизм и конформация молекулы α -формы полиг- γ -бензил-L-глютамата, стр. 139—153.

M. Tsuboi, Department of Chemistry, Tokyo University, Tokyo, Japan

В результате точных измерений были найдены дихроические отношения для нескольких адсорбционных полос α -формы полиг- γ -бензил-L-глютамата. Из полученных результатов определены направления дипольных моментов перехода этих полос и даны возможные ориентации для пентидной, эфирной и фенильной групп в полимере по отношению к оси волокна. На основании этих ориентаций предложена модель молекуларной конформации этого полипептида.

А. Браун. Механизм биосинтеза целлюлозы, стр. 155—169.

A. M. Brown, British Rayon Research Association, Manchester, England

На основании измерения выхода целлюлозы в глюкозосодержащих культурах *Acetobacter acetigenum*, как функции размера бактерии и времени роста, предложен общий физический механизм реакции синтеза целлюлозы. Этот механизм состоит в том, что каждая бактерия производит определенное число инициаторов цепи и присоединяется затем к мономерному звену с образованием целлюлозы. На основании предложенного механизма описаны схемы синтеза целлюлозы, правильность которых проверялась измерением коэффициента полимеризации на разных стадиях роста целлюлозы. При этом принимается модель, у которой среднее время роста цепи меньше 40 мин., и, напротив, отвергаются модели, включающие незаконченные цепи, и цепи, обрывающиеся при делении клеток. Измерение коэффициента полимеризации производилось на таком вискозиметре, который позволял применять образцы невысушенней целлюлозы. Было обнаружено, что высушенные образцы и их нитраты нерастворимы в обычных растворителях. Найдено, что средневязкостная степень полимеризации равняется 3500, а среднее время образования *Acetobacter acetigenum* равно 270 мин.

А. Рийке, У. Принс. Набухание сеток ацетата целлюлозы, полученных сшиванием в растворе, 171—190.

A. M. Rijke, W. Prins, Cellulose Research Institute, State University of Forestry, Syracuse, New York

Для изучения применимости существующей сеточной теории каучукоподобных полимеров к спищим ацетатам целлюлозы был приготовлен ряд гелей путем спиивания ацетатов целлюлозы в растворе в диоксане при повышенном содержании хлорангидрида щавелевой кислоты. Было определено набухание этих гелей в диоксане, тетрагидрофуране, метилацетате, этилацетате, а также набухание ацетатов целлюлозы в этих растворителях измерением их плавучести в агенте, вызывающем набухание, и в ртути с помощью усовершенствованных аналитических весов. Активность растворителя в отсутствие геля в случае растворов ацетатов целлюлозы определялась осмометрически. Оценку степени спишки производили исходя из количества щавелевой кислоты в геле. На основании этих экспериментов было найдено, что для выражения свободных энергий конформации набухшей сетки более подходит формула Хермена, нежели формула Флори. Большинство описанных в литературе экспериментов ограничивалось спищими структурами, полученными в сухом состоянии и подвергнутыми далее сильному набуханию. При таких условиях опыта не возникало противоречия между обеими теориями. Описание набухания полимерных сеток требует, по крайней мере, трех параметров: 1) молекулярного веса участка полимерной цепи между узлами сетки M_p ; 2) параметра взаимодействия между полимером и растворителем χ ; 3) относительной (стандартной) степени набухания q_0 , при которой среднее квадратичное расстояние между концами полимерных звеньев имеет значение $= \langle r_0^2 \rangle$. Стандартная степень набухания применяется в зависимости от агента, вызывающего набухание, и степени спишки. При $\chi = 1/2$ можно определить значение q_0 исходя из функциональной зависимости q_0 от $\langle r_0^2 \rangle$.

Для величины $(\langle r_0^2 \rangle / M_p)^{1/2}$ найдено значение $870 \cdot 10^{11}$, которое хорошо согласуется с определенными вискозиметрическими значениями для трибутиратов и каприлатов целлюлозы. Другая оценка гибкости цепи ацетата целлюлозы дает величину статистического элемента цепи, равную приблизительно 10 мономерным звеньям.

Рассмотрена общая картина равновесного набухания полимерных сеток для гелей ацетатов целлюлозы с использованием трех параметров M_p , χ и q_0 и полученные значения сравниваются с экспериментальными данными.

Дж. Херманс. Статистическая термодинамика набухших полимерных сеток, 191—208.

J. J. Hermans, Cellulose Research Institute, State University College of Forestry, Syracuse, New York

Для получения выражения для энтропии S полимерной сетки при значении объема v сделано предположение о том, что может быть найден такой объем v_0 , при котором распределение расстояния между концами цепей является тем же самым, что и в случае независимо распределенных цепей, т. е. гауссовым, и что в случае объема v это распределение также подобно гауссовому. Хотя эти допущения аналогичны тем, которые делал Флори, полученная формула отличается от формулы Флори и имеет следующий вид:

$$S = -kn \ln(1 - \Phi) + kG \ln(v/v_0) - \frac{3}{2}kG[(v/v_0)^{\frac{2}{3}} - 1] - k \ln \Omega,$$

где n — число молекул растворителя, Φ — объем полимерной фракции, G — количество цепей (т. е. отрезков цепей между спицами), Ω — фактор, при помощи которого ограничивается число возможных конфигураций в структурной модели сетки. Приятно обычное допущение, что Ω не зависит от объема. Обсуждены последствия полученных результатов для S . Метод Флори допускает для вычисления «энтропии спиивания» возможность того, что в растворе полимера определенные сегменты находятся поблизости друг от друга. Ошибка вычисления заключается в допущении вероятности нахождения рядом двух произвольных сегментов, независимо от того, имеются ли какие-либо другие пары сегментов, или нет. Если избежать этой погрешности, данные Флори становятся идентичными одному из результатов, полученному в настоящей работе.

Приводятся аргументы, которые показывают, что распределение расстояний между концами цепи, принятые Гатом и Джеймсом, ошибочно. Рассмотрение равновесия сетка — полимерный раствор показывает, что их формула должна быть отвергнута также и на основании экспериментальных данных.

И. Мишеш, Л. Ковач. Химические свойства биполярных ионообменных смол, 209—214.

I. A. Mikes, L. I. Kovacz, Budapest, Hungary

Введением кислотных и основных ионообменных групп в одну и ту же сетку со-полимера стирола с дивинилбензолом синтезированы биполярные ионообменные смолы. Поглощение определенных ионов на смолах такого типа отличается от результатов,

полученных на монофункциональных смолах такого же состава. Ионы Fe^{++} и др. связываются смолами в количествах, превышающих номинальную емкость этих смол. Изменение соотношения кислотных и основных групп в смолах вызывает изменение равновесных соотношений в определенных смесях ионов.

Г. Урбанчик. Об изменении кристалличности и средних размерах кристаллитов в волокнах поликаролактама в процессе холодной вытяжки, 215—220.

G. W. Urbanczyk, Institute of Technology, Department of Textile Raw Materials and Metrology, Łódź, Poland

Рассмотрены изменения кристалличности и средние размеры кристаллитов в волокнах поликаролактама в процессе холодной вытяжки. Оценка кристалличности волокна производилась рентгеновским методом с использованием фильтрованного излучения. Размеры кристаллитов оценивались по расширению дебаевских линий на рентгенограммах, полученных методом порошка, а также по величинам большого периода, полученным с помощью метода рассеяния под малыми углами. Полученные результаты показывают, что с изменением степени вытяжки изменяются и средние размеры кристаллитов. Наибольшая степень кристалличности и кристаллиты наибольших размеров были обнаружены при 375% номинальной (соответственно 315% истинной) вытяжке. Общее увеличение кристалличности по сравнению с невытянутым образцом составляет приблизительно 27%.
