

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 3

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 50, № 154, 1961

М. Т. Тейси, П. Тейси. Полимерные хелаты. I. Структура и стабильность хелатов полиметакрилацетона, стр. 253—264.

M. T. Teyssié, P. Teyssié. Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Lovanium University, Leopoldville, Republic of the Congo

Спектрофотометрически и потенциометрически изучены хелатные соединения, полученные при взаимодействии полиметакрилацетона (ПМА) с рядом дивалентных катионов, и их свойства сооставлены с поведением хелатных соединений, образованных низкомолекулярными дикетонами аналогичной структуры. На основании результатов элементарного анализа и спектров поглощения кристаллов и растворов (полученные спектры указывают на возможность явлений резонанса и орбитального распределения в хелатных кольцах) показано, что структура хелатов, полученных для обоих типов дикетонов, аналогична. Изучена также стабильность хелатных соединений. Расчет, основанный на обычном представлении о двуступенчатом процессе образования хелатов, указывает на более высокую стабильность полимерных хелатов, однако значения констант становятся одинаковыми, если принять во внимание специфическую структуру полимерной цепочки: металлический ион, реагируя с дикетонной группой цепочки, практически всегда находится в ближайшем соседстве со второй хелатной группой, что, в свою очередь, приводит к возможности быстрой реакции с этой группой с образованием хелатных групп типа MA_2 . Поэтому процесс образования полимерных хелатов будет зависеть от молярной концентрации звеньев на первой стадии и не будет зависеть на второй, как в случае монофункциональных дикетонов. Наконец, было найдено линейное соотношение между значениями логарифмов стабильности для различных хелатных соединений и значениями электроотрицательностей соответствующих металлов. Поведение обоих типов дикетонов в этом отношении также идентично. Исходя из аналогии в поведении полимерных и низкомолекулярных хелатов одинаковой структуры, предложен метод определения селективности ионов в процессе ионнообмена, что подтверждается экспериментами по абсорбции в водных растворах.

Д. В. Вандерхоф, Е. Б. Брэдфорд, Х. Л. Тарковский, Б. В. Вилкинсон. Применение излучения высокой энергии для исследования механизма и кинетики эмульсионной полимеризации, стр. 265—286.

J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, B. W. Wilkinson. Physical Research Laboratory, Nuclear and Basic Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Используя стандартную технику и прием конкурирующего роста частиц, изучена эмульсионная полимеризация стирола, инициируемая γ -лучами. Для γ -лучей скорость образования свободных радикалов не зависит от температуры и абсорбционная энергия одинакова во всем объеме системы. Из экспериментов по конкурирующему росту следует, что скорость образования частиц аналогична для случая полимеризации, инициируемой ионами, и резко отличается от случая инициирования перекисью бензоила. Согласно стандартным экспериментам число частиц пропорционально приблизительно квадрату концентрации эмульсии для случая полимеризации, инициируемой γ -лучами или ионами. В случае инициирования γ -лучами, в противоположность ионному инициированию, число частиц уменьшается с температурой. Это может быть объяснено относительной скоростью образования свободных радикалов для обеих систем; для γ -лучей эта скорость не зависит от температуры, в то время как в случае ионной полимеризации температурный коэффициент энергии активации распада инициатора выше по сравнению с процессом роста цепей. Для систем, инициируемых γ -лучами, рассчитанные значения k_p растут с ростом температуры; энергия активации составляет 7,2 ($\sigma = 0,59$) ккал/моль. Рассчитанные значения k_t при 50° составляют величины, равные 10^4 — 10^5 моль/сек.

Ч. Р. Паркс, О. Лоренц. Исследование процесса образования сшивок при реакциях перекиси кумола с диметилоктадиеном, стр. 287—298.

C. R. Parks, O. Lorenz. The Goodyear Tire Rubber Company, Research Division, Akron, Ohio

Исследована эффективность образования сшивок при взаимодействии перекиси кумола с 2,6-диметил-2,6-октадиеном в качестве модели полизопрена. Для количественного определения выхода сшитых продуктов и продуктов распада перекиси α,α -диметилбензилового спирта и ацетофенона использован метод высокотемпературной газовой хроматографии. Найдено, что при молярном соотношении диметилоктадиена и перекиси, равном 40 : 1 или выше, сшитый продукт представляет собой смесь изомерных димеров. В том случае, когда в реакции используется большее количество перекиси, образуются также и высокомолекулярные сшитые продукты. Диметилбензиловый спирт и ацетофенон образуются в качестве основных продуктов распада перекиси (90—95%). Результаты находятся в соответствии с механизмом, согласно которому радикалы, образующиеся при распаде перекиси, реагируют исключительно с полизопренами с выделением водорода. Образующиеся в результате полипропенильные радикалы соединяются далее друг с другом. Одна молекула распавшейся перекиси должна образовать одну сшивку; это подтверждается экспериментальными данными. Кинетические данные указывают на то, что реакция образования сшивок является реакцией первого порядка. Найдено, что энергия активации составляет величину 32 ккал/моль.

О. Лоренц, Ч. Р. Паркс. Исследование процесса образования сшивок в натуральном каучуке при действии некоторых вулканизующих агентов, стр. 299—312.

O. Lorenz, C. R. Parks. The Goodyear Tire Rubber Company, Research Division, Akron, Ohio

Методом измерения набухания изучена эффективность образования сшивок при действии ряда вулканизующих реагентов на натуральный каучук. Полученные результаты указывают на то, что перекись кумола является количественным сивающим агентом для натурального каучука, как и для рассмотренного в предыдущей статье случая сшивания диметилоктадиена. Поскольку одна молекула перекиси способна образовать одну сшивку, то для проведения аналогичного процесса требуется 3,2—4,0 молекулы тетраметилтиодсульфида или 9—10 атомов серы при использовании системы сера—сульфамид. Проведено сравнение числа сшивок, вводимых химически, со значениями, получаемыми из измерений набухания и рассчитанных на основании уравнения Флори—Ренера. Показано, что наполнитель может влиять на свойства вулканизата либо как наполняющий — вулканизующий агент, либо по механизму взаимодействия наполнитель — резина. В первом случае определенное количество сивающего агента или ускорителя не влияет на процесс сшивания. Понижение числа сшивок будет зависеть от природы сивающего агента. Если взаимодействие типа наполнение — сшивание незначительно и им можно пренебречь, то величина набухания Q для наполненного материала может быть связана со значением Q_g для ненаполненного, но вулканизованного материала, следующим простым соотношением $Q = kQ_g$, где k зависит от природы и количества наполнителя и эластомера и не зависит от природы сивающего агента.

Д. П. Берри. Исследование процессов разрыва в полимерных материалах. II. Предел прочности полистирола, стр. 313—321.

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

На основании предложенного Гриффитом рассмотрения хрупкого разрыва можно заключить, что предел прочности материала изменяется обратно пропорционально корню квадратному из длины трещины или дефекта и пропорционально константе, являющейся функцией поверхностной энергии. Это соотношение было проверено экспериментально на ряде образцов полистирола, содержащих различные дефекты. Полученные значения поверхностной энергии составляют величины порядка $1,7 \times 10^6$ эрг/см². Эта величина значительно выше значений поверхностной энергии, предсказываемых на основании молекулярного строения, и выше значений, найденных экспериментально для полиметилметакрилата. Отклонения от теоретических значений наблюдаются при небольших размерах трещин, что объясняется тенденцией полимера к растрескиванию. Эффективный размер дефекта, приводящего к растрескиванию, равен 0,1 см. Благодаря более высокому значению поверхностной энергии полистирол значительно прочнее полиметилметакрилата. Однако эффективный размер дефекта в случае полиметилметакрилата составляет всего лишь 0,05 см, и поэтому предел прочности стандартных образцов этого полимера выше соответствующих образцов полистирола. Эти результаты указывают на два важных фактора, определяющих прочность полимерных стекол: 1) поверхностную энергию и 2) эффективные размеры дефектов. Можно предположить, что процесс вязкого течения, происходящий при разрыве, дает существенный вклад в величину поверхностной энергии, однако в настоящее время неясна природа явлений, связанных с определенным значением величины эффективных размеров дефектов.

P. В. Пирсон. Исследование механизма гель-эффекта при реакции дизоцианатов с полиэтиленоксидами, стр. 323—338.

R. W. Pearson. Dunlop Research Centre, Birmingham, England

При взаимодействии полиэтиленоксидов, образующихся в присутствии щелочных катализаторов, с дизоцианатами обычно имеет место образование геля, что, в свою очередь, требует для полного превращения гидроксильных групп в уретановые большего числа изоцианатных реакций. Эти факты объясняются наличием быстрых реакций между изоцианатами и уретановыми группами в присутствии катализаторов основного типа, приводящих к образованию аллофантов или аналогичных структур. Предложена теория, позволяющая объяснить существование реакций изоцианатов при желатинировании, и теоретическая схема сравнина с экспериментальными результатами. Изучение влияния добавок едкого натра длянейтрализации полиэтиленоксидов и добавок натрия к *n*-бутанолу, при реакции этих соединений с дизоцианатами, подтверждает предложенный механизм реакций.

P. С. Стейн. Спецификация двусосной ориентации полимерных пленок, стр. 339—348.

R. S. Stein. Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts

Показано, что для общей спецификации явления ориентации одиночной фазы при двусосной ориентации пленок необходимо по крайней мере четыре функции. Обсуждается соотношение между этими функциями при определенных внешних условиях и дается описание в терминах трехмерных фигур в «ориентационном пространстве». Показано, что могут существовать только определенные комбинации числовых значений указанных функций. Физические свойства пленок могут быть описаны с помощью этих функций.

З. Кури, Х. Уеда. Исследование методом ЭПР радикалов, возникающих в полимерах при действии γ -излучений, и изучение реакций радикалов с двуокисью серы, стр. 349—359.

Z. Kuri, H. Ueda. Tokyo Laboratories of Japanese Association for Radiation Research on Polymers, Bunkyo, Tokyo, Japan

Изучена реакционная способность свободных радикалов, возникающих в облученных полимерах. Использован метод ЭПР для исследования характера взаимодействия радикалов с двуокисью серы. Полимерные радикалы, содержащие внутримолекулярные водородные связи, такие, например, как целлюлоза, крахмал, поливиниловый спирт и т. п., не проявляют свою реакционную способность при облучении в присутствии двуокиси серы или при облучении в вакууме с последующим добавлением серы. Другие полимерные радикалы разделены на три группы в соответствии с их поведением в отношении двуокиси серы.

В. Махадеван, М. Сантаппа. Полимеризация винильных мономеров, фотосенсибилизируемая уранил-ионами, стр. 361—378.

V. Mahadevan, M. Santappa. Department of Chemistry, Madras University, Madras, India

Проведено исследование кинетических закономерностей полимеризации винильных мономеров — метилметакрилата, метилакрилата и акрилонитрила — в водных растворах, фотоинициируемой в присутствии уранил-ионов. Для облучения использован свет с длиной волны порядка 300—450 мк. Возможности образования комплексов и ионных пар были сведены до минимума. За ходом реакции следили по скорости исчезновения мономера, скорости образования четырехвалентных ионов урана и длине образующейся полимерной цепочки. При контролируемых условиях кислотности и ионной силы получено количественное соотношение между значениями различных скоростей и длины полимерных цепочек и следующими переменными: 1) длине поглощаемого света; 2) концентрацией ионов ураната; 3) длине волны облучающего света; 4) концентрации мономера; 5) интенсивность света и 6) температурой реакции. Изучено влияние на ход реакции четырехвалентных ионов урана, первоначально присутствующих в реакционной смеси. Проведено сравнение гашения флюоресценции уранил-ионов винильными мономерами с действием других веществ. Предложенный механизм реакций обсуждается в свете полученных экспериментальных результатов. Сделана оценка соотношений между значениями констант скоростей и энергиями активации для различных стадий реакций.

Р. С. Портер, Д. Ф. Джонсон. Эмпирическая концепция течения систем на основе полизобутена, стр. 379—391.

R. S. Porter, J. F. Johnson. California Research Corporation Richmond, California

Измерены значения вязкостей для 11 образцов полизобутенов со значениями молекулярных весов от 224 до 71 000. Измерения проводили в растворах в гексане и тетралине, содержащих от 11,2 до 100 вес.% полимера. Испытания проводили при 80—135° и скоростях сдвига до 8×10^3 сек⁻¹. Были использованы капиллярные и

ротационные вискозиметры. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии для системы на основе полизобутена резкого перегиба кривой в системе координат логарифм вязкости — логарифм молекулярного веса. Этот переход имеет место в области приблизительно 15 000 Mv , где M — средневискозиметрический молекулярный вес и v — доля объема полимера. Ниже этого значения полизобутен обнаруживает newtonовское течение и нарушение ламинарного потока происходит при напряжениях выше 2×10^6 дин/см². В этой области зависимость вязкости от молекулярного веса подчиняется первой степени. Выше точки перегиба в области, близкой к 15 000, вязкость растет пропорционально 3,2 степени молекулярного веса. Системы в этой области обнаруживают неnewtonовский характер течения и часто потеря ламинарности происходит при низких значениях скоростей сдвига.

А. С. Михаэлс, Х. Д. Бикслер. Растворимость газов в полиэтилене, стр. 393—412.

A. S. Michaels, H. J. Bixler. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts

Измерены константы растворимости 13 газов в линейном и разветвленном полиэтиленах, гидрированном полигидридинене и натуральном каучуке в области температур от 5 до 55°. Определены значения равновесной растворимости и времени запаздывания, причем последние значения непосредственно получали как отношение проницаемости к константе диффузии. В пределах ошибок измерений оба значения растворимостей находятся в хорошем соответствии. Найдено, что растворимость газа в полиэтилене пропорциональна объемной доле аморфной фазы, если рассматривать полимер как двухфазную систему, т. е. смесь аморфного и кристаллического полимера, каждая фракция которого будет характеризоваться величиной удельного объема. В соответствии с этой моделью даже маленькие молекулы гелия не обнаруживают заметной растворимости в кристаллических областях. Следовательно, для каждого газа можно определить константу растворимости в полностью аморфном полиэтилене, что позволяет в дальнейшем определять растворимость любого газа в каждом конкретном случае по известной плотности исследуемого полимера. Исходя из термодинамической модели процесса растворения, получено уточнение констант растворимости для случая полностью аморфного полиэтилена. Сравнение этого уточнения с аналогичным приемом для случая нормальных углеводородных жидкостей указывает на аналогию в поведении аморфной фазы полиэтилена и исследованными низкомолекулярными веществами. Константы растворимости для натурального каучука, полностью аморфного полимера при использованных экспериментальных условиях, приблизительно на 50% выше, чем константы растворимости в полностью аморфном полигидридинене. Эти результаты могут быть объяснены наличием в ненасыщенных каучуках сильных межмолекулярных взаимодействий. Каждая теплота растворения всех газов в разветвленном полиэтилене приблизительно на 1 ккал/моль выше, чем в случае линейного полиэтилена. При сравнении с дилатометрическими данными однозначно показано, что этот эффект связан с расплавлением кристаллических участков в разветвленном полиэтилене. В случае линейного полиэтилена из данных растворимости получаем в основном истинную теплоту образования раствора, так как при температурах от 5 до 55° не происходит существенного плавления кристаллических областей. Это положение также вытекает из рассмотрения термодинамической модели процесса растворения. Полученные экспериментальные данные указывают, следовательно, на то, что кристаллические области в полиэтилене являются непроницаемыми и случайно распределенными в макромасштабе по отношению к процессам растворения и диффузии. Аморфная фаза ведет себя как гомогенная жидкость, термодинамические свойства которой не зависят от процесса получения полимера, термической истории образца и процента кристалличности.

А. С. Михаэлс, Х. Д. Бикслер. Течение газов через полиэтилен, стр. 413—439.
A. S. Michaels, H. J. Bixler. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts

Измерены константы диффузии проницаемости для 12 газов на примере разветвленного и линейного полиэтилена, гидрированного полигидридинена и натурального каучука в области температур от 5 до 55°. Для этих измерений был использован прибор Барера. Для всех исследованных пар газ — полимер наблюдается линейная зависимость логарифма констант проницаемости или диффузии от обратной абсолютной температуры, что указывает на активированный диффузионный процесс. Предложены доказательства, подтверждающие выдвинутую гипотезу о том, что натуральный каучук является полностью аморфным аналогом полиэтилена в отношении процессов диффузии. В результате оказывается возможным количественно выразить уменьшение констант диффузии, идя от натурального каучука к гидрированному полигидридинену (29% кристалличности) и далее — разветвленному полиэтилену (43% кристалличности) и линейному полиэтилену (77% кристалличности). Это уменьшение строго зависит от размеров молекул газа, увеличиваясь по мере увеличения размеров молекул. Для объяснения влияния кристаллической фазы вводятся факторы неподвижности цепей и геометрического сопротивления. Принимается, что геоме-

трический фактор не зависит от размеров молекул и обусловлен необходимостью диффузии через кристаллические области, которые оказываются непроницаемыми. Второй фактор, связанный с подвижностью цепей, зависит от размеров молекул и отражает понижение сегментальной подвижности аморфных цепей, проходящих вблизи кристаллической фазы. Анализ геометрического фактора указывает на вероятность существования тонких, высокоанизометрических кристаллических областей в полизтилене. Показано, что анизометрия кристаллитов растет с ростом степени кристалличности, что совпадает с концепцией о складчатой конфигурации цепей в кристаллах полизтилена. Процесс образования зародышевых центров кристаллизации, а также кинетика роста кристаллов, в свою очередь, также обуславливают степень анизометрии кристаллов. Значения кажущихся энергий активации, определенные для полизтилена, включают в себя не только энергию, необходимую для разделения сегментов, но и термическое расширение и плавление кристаллов. Предложена корреляция, которая позволяет установить константы диффузии для широкого круга полизтиленов.

Д. Е. Кляйн. Изучение теплопроводности полимеров, стр. 441—450.

D. E. Kline. HRB — Singer Research Laboratories, State College, Pennsylvania

Проведено исследование теплопроводности ряда аморфных и частично кристаллизованных образцов в зависимости от температуры (от 0 до 100°). При применении цилиндрической ячейки для измерений теплопроводности изучены полизтилен, политетрафторэтилен, полистирол, полигексаметилендиамид и эпоксисмолы. Полученные результаты указывают на то, что теплопроводность аморфных полимеров возрастает с температурой и что теплопроводность в кристаллических участках значительно выше, нежели в аморфных. Приводятся результаты изменения теплопроводности эпоксисмолов при добавлении в качестве наполнителя порошка алюминия. Полученные экспериментальные результаты сравниваются с данными, приведенными другими авторами.

Л. Сегал, Д. Д. Крили. Исследование комплексов этилендиамин—целлюлоза. III. Изучение некоторых факторов в процессе образования комплекса, стр. 451—465.

L. Segal, J. J. Creely. Southern Resional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Полное превращение кристаллической решетки целлюлозы в решетку комплекса этилендиамина—целлюлоза может быть достигнуто при использовании водных растворов этилендиамина с концентрацией порядка 60% и выше. Помещение целлюлозы (в виде хлопкового волокна или пряжи) в 98%-ный раствор диамина всего на одну минуту приводит к полному превращению в комплекс, что обычно достигается в течение 4 час. Удаление избытка этилендиамина из комплекса целлюлоза—диамин может быть осуществлено либо экстракцией гексаном, либо испарением под низким давлением (8 мм рт. ст. при 95—100°). Используя последний метод в течение 2 час., можно достичь уменьшения содержания диамина до 20%. Рентгенографическое исследование комплексов, приготовленных на основе различных модификаций целлюлозы I, II и III, указывает на то, что исходный материал влияет на величины межплоскостных расстояний в решетке комплекса. На основании же рентгеновских данных следует, что при водной экстракции комплекса на основе целлюлозы II имеет место восстановление кристаллической решетки целлюлозы II, в то время как из исходной целлюлозы III при экстрагировании получают целлюлозу I. ИК-спектры комплексов II и III аналогичны, но отличаются от спектров комплексов целлюлозы I. После экстрагирования диамина водой спектр комплекса целлюлозы III становится аналогичным спектру материала на основе целлюлозы I.

М. Имото, Х. Сакураи, Т. Коно. Оптически активные полимеры. I. Полимеризация 4-метил-7-изопропил-2-оксигексаметиленимина, стр. 467—473.

M. Imoto, H. Sakurai, T. Kono. The Institute of Polytechnics, Osaka City University, Kita-Ku, Osaka, Japan

Проведена полимеризация 4-метил-7-изопропил-2-оксигексаметиленимина (I) при 150° с использованием в качестве инициаторов K или Li в присутствии хлористого бензоила или N-бензоилпроизводного I (II). В течение 8—70 час. достигается выход полимера порядка 11—25%. Значение $[\eta]$ в муравьиной кислоте составляет 0,047—0,075: Измерены величины оптических активностей растворов в муравьиной кислоте I, II, полимера и мономера III.

Д. Л. Дэвис. Распространение волн в вязкоэластических средах, стр. 475—488.

J. L. Davis. Polymer Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey

Приводится математическое рассмотрение проблемы распространения волн в сплошной вязкоэластической среде с некоторыми граничными условиями. Получены выражения для вязкоэластических волн в случае релаксационной функции, включающей одно время релаксации. Для случая стационарного состояния раствора получено выражение скорости распространения фаз, как функции отношения частот релаксации к частотам прикладываемого периодического смещения. Рассматривается

обобщенная релаксационная функция, включающая конечное число времени релаксации, и дается схема решения более общих интегрально-дифференциальных уравнений движения. Сделаны замечания по поводу молекулярной интерпретации вязкоэластического модуля.

В. Д. Голл, Н. Д. Мак Грум. Внутреннее трение в стереорегулярном полиметил метакрилате, стр. 489—495.

W. J. Gall, N. J. McCrum. Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Приводится новый прием стереоспецифической полимеризации метилметакрилата. Определена температурная зависимость внутреннего трения стереорегулярного полиметилметакрилата (ПММА) при частоте 1 цикл/сек. Изотактический ПММА не обнаруживает релаксации боковых цепей и релаксация главных цепей изотактического полимера наблюдается при температурах на 66° ниже, чем в случае обычного ПММА. Синдиотактический полимер ведет себя совершенно аналогично атактическому ПММА. Поскольку плотность и ИК-спектры атактического и синдиотактического полимера одинаковы и отличаются для случая изотактического ПММА, сделан вывод о том, что обычный полимер, получаемый по свободнорадикальному методу, является не атактическим, а преимущественно синдиотактическим ПММА.

Д. И. Метц. Исследование ионных групп, присутствующих при ионной полимеризации. I. Полимеризация стирола, инициируемая хлорным оловом, стр. 497—509.

D. I. Metz. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York

Проведена полимеризация стирола, инициируемая хлорным оловом в смешанном растворителе (четыреххlorистый углерод и дихлорэтан). Полимеризацию проводили между двумя коаксиально вставленными цилиндрическими электродами. Диэлектрические потери полимеризующегося раствора измеряли в области частот от 10^4 до 10^7 Гц. Наблюдаемую зависимость фактора утечки от частоты интерпретировали как результат наличия проводящих ионов в растворе в процессе реакции. Эти ионы наблюдаются только в том случае, когда и мономер и катализатор присутствуют в растворе, и не наблюдаются, когда хотя бы один из компонентов отсутствует. Полученные экспериментальные данные также указывают на тот факт, что концентрация проводящих ионов не снижается до нуля даже после завершения реакции.

Г. Фогель, Ч. С. Марвел. Полибензимидазол — новый термостабильный полимер, стр. 511—539.

H. Vogel, C. S. Marvel. Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois

Синтезированы полностью ароматические полибензимидазолы из ароматических тетрааминов и дифункциональных ароматических кислот и полученные продукты охарактеризованы как термостабильные полимеры. Основным методом получения таких продуктов служила поликонденсация расплавов ароматических тетрааминов и дифениловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот. Полибензимидазолы, содержащие различные ароматические звенья в основной цепи, были получены из 3,3'-диаминобензидина, 1,2,4,5-тетраминобензола и различных ароматических дифенилдикарбоксилатов. Из фенил-3,4-диаминобензоата также может быть получен полимер конденсацией в расплаве; образуется поли-2,5/6-/бензимидазол. Полимеры характеризуются высокой стабильностью, большой устойчивостью к гидролитическим воздействиям и способностью к длительному выдергиванию действия высоких температур. Большинство полимеров неплавкие, однако некоторые имеют температуру плавления выше 400°. Большинство полимеров не обнаруживают никаких изменений в свойствах после нагревания при 550° и обнаруживают незначительные потери в весе (менее чем 5%) при нагревании в атмосфере азота при 600° в течение нескольких часов. Полимеры хорошо растворяются в концентрированных серной и муравьиной кислотах с образованием устойчивых растворов. Большинство полимеров растворимо в диметилсульфоксиде и некоторые полимеры растворяются в диметилформамиде. Значения удельной вязкости в 0,5%-ном растворе в диметилсульфоксиде для большинства полимеров колеблются в пределах от 0,4 до 1,1. Наиболее высокомолекулярные полимеры дают прочные и упругие пленки из растворов в муравьиной кислоте и диметилсульфоксиде.

Д. Е. Мульваней, Ч. С. Марвел. Полимеры на основе дисилоксанов и бензимидазолов, стр. 541—547.

J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. The Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois

Описаны два полимера на основе дисилоксанов и бензимидазола. Эти материалы характеризуются более высокой растворимостью и более низкой точкой размягчения по сравнению с описанными в предыдущей статье полимерами на основе ароматических бензимидазолов. Дается метод синтеза дисилоксанных мономеров.

Ф. Н. Келли, Ф. Бьючи. Соотношение между вязкостью и температурой стеклования систем полимер—растворитель, стр. 549—556.

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

На основе представлений о свободных объемах выведено выражение, предсказывающее концентрационную зависимость вязкости и температуры стеклования для систем полимер — растворитель. Проведена экспериментальная проверка для ряда систем и найдено удовлетворительное соответствие с теорией в широкой области концентраций. Подчеркивается необходимость знания ограниченного числа данных для целей применения выведенного выражения при описании вязкостных свойств систем полимер—растворитель.