

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 42, № 139, 1960

К. М. Синнотт. Изучение молекулярного движения в полиметилакрилате, полиметилметакрилате и полиэтилметакрилате методом ядерного магнитного резонанса, стр. 3—13.

K. Sinnott. Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours and Company, du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Были изучены сигналы ядерного магнитного резонанса в полиметилакрилате, полиметилметакрилате и полиэтилметакрилате в интервале температур от 77 до 400° К. Величины вторых моментов, найденные по спектрам, сравнивали с вычисленными в предположении, что в указанных полимерах реализуются определенные виды движения. Такое сравнение позволяет заключать, что подвижность метильных и этильных эфирных групп сохраняется даже при температуре ниже 77° К, в то время как подвижность метильных групп в главных цепях полиметилметакрилата и полиэтилметакрилата имеет место только при температурах выше 130° К. Эти выводы хорошо согласуются с результатами других работ по измерению механических и диэлектрических свойств этих полимеров. Изучая форму кривой резонансного поглощения, полученную для метилметакрилата при 77° К, можно сделать вывод, что она представляет собой результат наложения полос, соответствующих неподвижным и вращающимся метильным группам, а также жестко закрепленным метиленовым группам. Эти данные также подтверждают вывод о том, что у полиметилметакрилата ниже 77° К. еще сохраняется подвижность одной из метильных групп.

Б. Ки. Изучение полиолефинов при помощи дифференциального термического анализа, стр. 15—23.

B. Ke. Research and Development Department, Standart Oil Company (Indiana), Whiting, Indiana

Метод дифференциального термического анализа был использован для изучения процессов плавления четырех типов полиэтилена, изотактического полипропилена, ряда сополимеров этилена с пропиленом и смесей полиэтилена и полипропилена. Температуры перехода находят непосредственно по термограмме. После построения калибровочной кривой по термограмме можно также определять теплоту и энтропию плавления. При помощи метода дифференциального термического анализа можно также исследовать физические смеси полимеров, плавящиеся в широком температурном интервале. Площадь пика на термографической кривой пропорциональна количеству исследуемого вещества. Если установить единые и воспроизводимые условия экспериментов, то дифференциальный термический анализ может оказаться удобным и быстрым методом изучения полимеров.

Г. Губерман. Деструкция полистирола ультразвуком. I. Предполагаемый механизм деструкции, стр. 25—33.

H. Goberman. Electrical Engineering Department, Imperial College, London, England

Деструкцию макромолекул ультразвуком можно считать обусловленной быстрым изменением давления, сопровождающим ударную волну, происходящую вследствие разрыва кавитаций. Исходя из предположения, что все кавитации идентичны и что ударная волна подобна волнам, генерируемым подводным взрывом тринитротолуола, была установлена функциональная зависимость константы скорости деструкции полистирола в бензоле от молекулярного веса. Было рассчитано изменение молекулярного веса полимера в зависимости от интенсивности ультразвуковых колебаний и показано, что оно совпадает с экспериментом. Согласно теории максимальное давление при разрыве кавитации достигает 1600 ат.

Г. Губерман, Д. Ламб. Деструкция полистирола ультразвуком. II. Экспериментальное исследование, стр. 35—48.

G. Goberman, J. Lamb. Electrical Engineering Department, Imperial College, London, England

Было установлено распределение по молекулярным весам для фракций полистирола, деструктированного ультразвуком в растворе в бензоле при малых концентрациях (0,002%). Кривая распределения показывает, что в продуктах деструкции может содержаться очень небольшое количество молекул мол. веса <50 000. Константа скорости деструкции пропорциональна $M^{2,82}$ (M — молекулярный вес; уравнение, см. предыдущее сообщение) для фракций полистирола мол. веса до 10^6 . Для больших величин молекулярного веса константа скорости возрастает медленнее. Причиной этого является изменение ударного давления и тыльной границы ударной волны с расстоянием от кавитации. Константа скорости для данной фракции достигает пика при концентрации $\sim 0,01\%$ (вес./объем); с увеличением концентрации она быстро падает. Причиной этого является образование полимера сетчатой структуры, в результате чего скорость разрыва кавитации понижается.

Ф. Прайс. Особенности роста монокристаллов полимеров, стр. 49—56.

F. Price. General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

При высаживании полимеров из разбавленных растворов образуются единичные кристаллы приблизительно одной и той же толщины. С ростом температуры высаживания их толщина увеличивается. Это объясняется определенными условиями процесса роста кристалла, в которых основным контролирующим актом является последовательное зарождение новых слоев кристалла на гладких поверхностях существующих кристаллов полимера. Сущность теории заключается в признании того факта, что ячейка из согнутых цепей может легко увеличиваться только в направлении, параллельном плоскостям сгиба. Указанная теория рассматривает главным образом рост кристаллов и только частично их происхождение. Показано, что для полиэтилена при снятии переохлаждения толщина образующихся кристаллов одинакова и увеличивается с ростом температуры.

А. М. Саум. Межмолекулярные связи в органических нитрилах; парная дипольная связь, стр. 57—66.

A. Saum. The Benger Laboratory, E. I. du Pont de Nemours & Co. Waynesboro, Virginia

Выяснена природа межмолекулярного взаимодействия между CN-группами в органических нитрилах сравнением их физических свойств со свойствами других органических жидкостей. Полученные данные показывают, что при этом взаимодействии водородные связи не играют значительной роли. Благодаря взаимодействию дипольной группы CN имеют тенденцию ассоциироваться в виде пар с частичной димеризацией в моонитрилах и с образованием протяженных ассоциированных соединений в случае динитрилов. Энергия взаимодействия двух групп CN достаточно велика и составляет 8 ккал/моль. Предложено назвать это взаимодействие парной дипольной CN-связью по аналогии с водородной связью. Выведено уравнение для энергии взаимодействия между диполями, разделенных относительно короткими расстояниями.

Дж. Бонд, Т. И. Джонс. Внутриклеточные соединения Fe^{2+} и полиаминокислот как инициаторы эмульсионной полимеризации стирола. I, стр. 67—73.

Jean Bond, T. I. Jones. The Royal Technical College, Salford, Lancashire, England

Изучена эмульсионная полимеризация стирола в присутствии системы «ион Fe^{2+} — этилендиаминтетрауксусная кислота — перекись водорода» и пальмитата калия в качестве эмульгатора. Установлено, что существует критическая концентрация иона Fe^{2+} (0,01 часть иона Fe^{2+} на 100 частей мономера), выше которой скорость реакции нулевого порядка заметно не возрастает. Скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации перекиси водорода и концентрации эмульгатора в степени 0,6.

Дж. Бонд, Т. И. Джонс. Внутриклеточные соединения Fe^{2+} и полиаминокислот как инициаторы эмульсионной полимеризации стирола. II, стр. 75—80.

Joan Bond, T. I. Jones. The Royal Technical College, Salford, Lancashire, England

Для образования внутриклеточных соединений Fe^{2+} и полиаминокислотных кислот в системе ион Fe^{2+} — перекись водорода были использованы этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), метилэтилендиаминтетрауксусная кислота (МеЭДТК), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПК) и циклогександиаминтетрауксусная кислота (ЦДТК); эти системы использовали как инициаторы эмульсионной полимеризации стирола. Полимеризация является реакцией нулевого порядка,

скорость которой уменьшается при возрастании pH от 0,5, когда скорость равна скорости реакции в отсутствие комплексообразующего соединения, достигает минимума при повышении pH в пределах 3,5—6,5 и при дальнейшем повышении pH снова увеличивается. В кислом растворе результаты эксперимента расходятся с вычисленными при помощи значений величин окислительно-восстановительного потенциала системы Fe^{2+} — комплексообразующее соединение при различных значениях pH. Это является следствием диссоциации внутрикомплексного соединения железа при малых pH.

С. Буч, Л. Р. Бизон. Статистический анализ данных по фракционированию полимеров. I, стр. 81—91.

C. Booch, L. R. Beason. Schell Chemical Corporation, Synthetic Rubber Division, Torrance, California

Рассмотрены данные простого последовательного фракционирования обычными и статистическими методами. Для сравнения этих методов использована схема фракционирования согласно теории растворов Флори — Хаггинса. Оказывается, что прямые статистические методы являются лучшими среди других. Пользуясь этим методом, приближенно находят распределение по отдельным фракциям при помощи обычных статистических распределений (биномиального или обобщенного экспоненциального), параметры которых вычисляются непосредственно из данных о двух средних молекулярных весах (M_n и M_w).

С. Буч, Л. Р. Бизон. Статистический анализ данных по фракционированию полимеров. II, стр. 93—112.

C. Booch, L. R. Beason. Schell Chemical Corporation, Synthetic Rubber Division, Torrance, California

Рассмотрен анализ данных последовательного фракционирования полимеров обычными и статистическими методами. Данные о фракционировании полистирола и бутадиен-стирольных каучуков анализируются несколькими методами, и полученное таким образом распределение по молекулярным весам сравнивается с молекулярно-весовым распределением, рассчитанным из данных о кинетике полимеризации для указанной системы. Непосредственные статистические методы оказываются лучшими среди других. Используя эти методы, можно приближенно определить распределение по отдельным фракциям при помощи обычных статистических распределений (биномиального или обобщенного экспоненциального), параметры которых вычисляются из данных о двух средних молекулярных весах (\bar{M}_n и \bar{M}_w).

Р. Вилей, В. Тринлер. 4-Винилбензолфосфиновая кислота, стр. 113—117.

R. Wiley, W. Trinler. Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, University of Louisville, Louisville, Kentucky

Синтез 4-винилбензолфосфиновой кислоты был проведен по следующим стадиям: 1) нитрование 2-бромэтилбензола в 1-(2-бромэтил)-4-нитробензол (выход 52%); 2) восстановление полученного нитросоединения хлористым оловом в 4-(2-хлорэтил)-анилина (выход 75%); 3) превращение анилина в диазониевую соль борофтористоводородной кислоты (выход 75%) с последующим разложением ее в присутствии треххлористого фосфора с образованием 4-(2-хлорэтил)бензолфосфиновой кислоты (выход 36%); 4) дегидрохлорирование хлорэтильного соединения с выделением 4-винилбензолфосфиновой кислоты в виде монокалийевой соли (выход 75%). Свободная кислота была получена перекристаллизацией ее калиевой соли из 6 н. соляной кислоты.

Р. Вилей, Д. Геншеймер. Полимеризация этиленсульфида, инициированная γ -облучением, стр. 119—123

R. Wiley, D. Gensheimer. Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, University of Louisville, Louisville, Kentucky

Полимеризация этиленсульфида, инициированная γ -облучением от источника Co^{60} , протекает чрезвычайно быстро. Скорость конверсии мономера составляет 75%/час при интенсивности 4200 рентген/мин, в то время как для других мономеров эта скорость колеблется от 1 до 17%/час в тех же условиях. Данные о вязкости растворов данного полимера характерны для растворов полиэлектролитов (характеристическая вязкость равна 0,5 при концентрации полимера 0,125% в диметилформамиде). M_n и M_w , вычисленные из данных вязкости, осмометрии и светорассеяния, составляли соответственно 12 000 и 50 000. На основании полученных данных о молекулярных весах (12 000—50 000) указаны значения G_i (170—40) для полимеризации этиленсульфида.

Х. Моравец. Характеристика распределения противоионов в растворах полиэлектролитов по скорости реакции двух заряженных типов молекул, стр. 125—127.

H. Morawetz. Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Показано, что константы скорости реакций второго порядка для двух заряженных малых молекул дают параметры, характеризующие распределение противоионов

в растворах полиэлектролитов. В стандартных буферных растворах константа скорости имеет большую величину, если реагенты несут заряды одинакового знака, но ее величина меньше, если эти реагенты заряжены разноименно.

Р. Даннлей, Г. Эсиг. Введение в полистирол остатков перекисей ароматических кислот, стр. 129—137.

R. Dannley, H. Essig. Morley Chemical Laboratory, Western Reserve University, Cleveland 6, Ohio

Иницирование полимеризации стирола в растворе, осуществляемое перекисями *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-нитробензоила, приводит к введению в полистирол остатков этих инициаторов, являющихся главным образом (на 88—95%) остатками ароматических кислот. При использовании перекиси *n*-йодбензоила получены полимеры с более высоким молекулярным весом, но с меньшим (79%) содержанием остатков ароматической кислоты. Такое anomальное поведение перекиси *n*-йодбензоила можно объяснить ее перегруппировкой в соединение типа йодобензоата. При действии указанных перекисей на бензольные растворы полистирола также происходит включение в полимер остатков этих инициаторов: 96% остатков хлорбензойной и 48% остатков бромбензойной кислот; в то же время при этих условиях перекись *n*-нитробензоила вообще не входит в состав полимера. Это объясняется «выталкивающим» действием бензола. Перекись *n*-йодбензоила в этом случае снова не соответствует вышеуказанным общим закономерностям и в полимер входит лишь 68% остатков ароматической кислоты. Во всех реакциях в растворе наблюдается увеличение молекулярного веса полимера. При действии перекисей на блочный полистирол происходит включение 70% остатков хлорбензойной, 55% остатков бромбензойной и 3% остатков *n*-нитробензойной кислот. В этих случаях молекулярный вес образцов полистирола уменьшается.

Дж. Луонго. Исследование инфракрасных спектров полиэтилена, подвергнутого окислению и содержащего кислородсодержащие группы, стр. 139—150.

J. Luongo. Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New York

Изучены изменения, происходящие в молекулярной структуре полиэтилена при окислении. Теория, принимаемая в настоящее время, включает рассмотрение радикальных процессов, протекающих при окислении и большей частью основывается на измерениях кинетики реакций для модельных соединений. Использование инфракрасной спектроскопии дает возможность следить за всем ходом реакции окисления. Снимая спектры образцов полиэтилена в процессе окисления, можно непрерывно следить за образованием различных кислородсодержащих групп. В начальной стадии окисления замечено образование гидроперекисных групп, разлагающихся в дальнейшем с преобладающим образованием вторичных окисленных соединений. Найдено, что α -углеродный атом наиболее чувствителен к действию кислорода после начала автокаталитического окисления, в результате чего наблюдается уменьшение содержания метиленовых групп. Полученные результаты дают возможность определить химическую природу кислородсодержащих групп, образовавшихся в начальных стадиях окисления. Подтвержден и расширен предлагаемый в настоящее время механизм окислительной деструкции полиэтилена.

Р. Баскай, Х. Поул. Стереоспецифичность и электрическая поляризация в полимерах, стр. 151—157.

R. Bocskai, H. Pohl. Plastics Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey

Показано, что электрическая поляризация полимера зависит от пространственного расположения заместителей вдоль главной цепи. Это положение соответствует ранее наблюдавшемуся изменению электрической поляризации для диастереомеров. При изменении молярной поляризации полиметилметакрилата в бензоле получены следующие значения: $32 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ для синдиотактического и $41 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ для изотактического полимеров; в случае атактического полимера получаются промежуточные значения. Высказано предложение об использовании указанного метода поляризации для разделения полярных стереоспецифических полимеров и о применении этого метода для интерпретации свойств таких полимеров.

М. Литт, М. Шварц. Распределение по молекулярным весам с учетом процессов переноса цепи при анионной полимеризации, стр. 159—164.

M. Litt, M. Szwarc. Chemistry Department, N. Y. State College of Forestry at Syracuse University, Syracuse, New York

Рассмотрены полимеризационные процессы, при которых основную роль играет не обрыв цепей, а передача к мономеру. При полимеризации такого типа образуется смесь неракционноспособных и «живых» полимерных молекул. Было рассчитано

распределение по молекулярным весам как для полимеров, у молекул которых способным к реакции роста цепи оказывался только один конец, так и для полимеров, молекулы которых росли с двух сторон. На основании полученных результатов оказалось возможным определять среднечисловую и средневесовую степень полимеризации. Применение изложенной теории к анионной полимеризации изопрена позволило приблизительно определить константу переноса к мономеру и оценить величину параметра α в уравнении $[\eta] = K \cdot [\overline{DP}_n]^\alpha$.

Дж. Манн, Л. Ролдан-Гонзалес, Г. Уэллард. Кристаллические модификации целлюлозы. IV. Определение интенсивности рассеянных рентгеновских лучей, стр. 165—171.

J. Mann, L. Roldan-Gonzalez, H. Wellard. British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, England

Интенсивность рефлексов рассеянных рентгеновских лучей образцами целлюлозы типа I (рами) и типа II (фортизан) определяли путем фотометрирования рентгенограмм. Данные об интенсивностях тех рефлексов, которые удалось разрешить, были использованы для проверки постулированной кристаллической структуры, описанной в V сообщении этой серии работ. Во многих случаях рефлексы, полученные от многих кристаллографических плоскостей, разрешить не удалось и была определена только суммарная интенсивность от целой группы плоскостей. Это снижает ценность экспериментальных результатов. Рассматриваются также факторы, которые нужно учитывать для более полной интерпретации экспериментальных данных.

Д. В. Джонс. Кристаллические модификации целлюлозы. V. Кристаллографическое изучение упорядоченных молекулярных систем, стр. 173—188.

D. W. Jones. The British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, England

На основе расположения молекулярных цепей, постулированного в сообщении III, установлена кристаллическая структура упорядоченных областей рами и релаксированной целлюлозы. Сравнение интенсивностей рефлексов, соответствующих тройке индексов hkl , вычисленных для целлюлозы I при помощи измерений, описанных в сообщении IV, показывает, что в первой тонкой линии имеется ряд расхождений. При точных расчетах указанных выше структур оказывается, что высокоупорядоченные структуры характеризуются элементарными ячейками $P2_1$, размеры которых $8,2 \times 10,3 \times 7,9 \text{ \AA}$, $\beta = 84^\circ$; кроме того, можно ожидать получения таких же слабых рефлексов от плоскостей $h1l$, что и наблюдается на опыте. Некоторая неупорядоченность в распределении зарядов по цепям должна приводить к уменьшению расхождений интенсивности для более высоких линий, соответствующих рефлексам $h0l$, и таким образом это больше соответствует эксперименту. При изучении целлюлозы II внимание было сконцентрировано на структурах с антипараллельными цепями и с $g \approx 0,29$. Хотя в этом случае совпадение теории с опытом было лучше, чем у целлюлозы I, на основании такой структуры нельзя объяснить наблюдаемые очень слабые рефлексы hkl низших порядков. Несоответствие уменьшается, если допустить существование некоторого беспорядка, основываясь на данных стереохимии и спектроскопии. Несоответствие теории с опытом в основном приписывается тому, что возможен (в виде исключения) когерентный разброс относительно полностью упорядоченных ячеек, принятых размеров и форм, и тому, что теория не учитывает существования ориентированных аморфных областей.

Д. Г. Фишер, Д. Манн. Кристаллические модификации целлюлозы. VI. Элементарная ячейка и молекулярная симметрия целлюлозы, стр. 189—194.

D. G. Fisher, J. Mann. British Rayon Research Association, Meald, Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, 22, England

Изучение электронограмм целлюлозы *Valonia ventricosa* подтвердило предположение Хонно и Ватанабе, касающиеся размеров элементарных ячеек. Оси ячейки a и c равны удвоенной длине ячеек, принятых для целлюлозы I. Симметрия ячейки $= P1$, но имеющиеся в настоящее время данные не позволяют принять решения о симметрии молекулярных цепей. Рассмотрение данных о дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектров дало возможность предположить, что бактериальная целлюлоза, вероятно, имеет те же ячейки, что и *Valonia ventricosa*, но что иные сорта нативной целлюлозы могут иметь другие ячейки.

Д. К. Томас, А. Чарлесби. Вязкостные свойства растворов полиэтиленгликолей, стр. 195—202.

D. K. Thomas, A. Charlesby. Physics Department, Royal Military College of Science, Shrivenham, Wilts, England

Были измерены характеристические вязкости растворов ряда полиэтиленгликолей в воде и толуоле, причем предполагалось, что существует определенная связь между молекулярным весом полимера и характеристической вязкостью.

Значения константы Хаггинса, найденные для полимеров с молекулярным весом < 4000 , оказались гораздо большими, чем можно было бы ожидать для линейных полимеров. При сравнении удельных вязкостей со значениями вязкостей, полученными из соотношений Эйнштейна, Гаса, Гольда для сферических частиц и из соотношений Куна и Симха для палочкообразных частиц, были получены некоторые данные об изменениях конфигурации молекул с изменением молекулярного веса.

И. Накбура, Т. Койде, М. Ниджи и. Влияние концентрации полимера на способность растворов частично *N*-метилполкарбамилэтилированного поливинилового спирта к застудневанию под действием кислот, стр. 203—211.

Y. Nakamura, T. Koide, M. Neigishi. Faculty of Technology, Gumma University, Kiryn, Japan

Химическими и вискозиметрическими методами было изучено влияние концентрации полимера на способность к гелеобразованию в растворах частично *N*-метилполкарбамилэтилированного поливинилового спирта под действием кислот. Понижение концентрации полимера, особенно в области концентраций ниже 15%, благоприятствует протеканию реакции гелеобразования. Это служит доказательством того, что при разбавлении возрастает количество межмолекулярных связей, однако полученные данные плохо согласуются с теорией Кильба. Кроме того, когда значение степени застудневания было экстраполировано до бесконечных концентраций, то полученная величина оказалась больше, чем это следует из теории Флори. Причина этого, по-видимому, состоит в том, что метилольные группы в полимерных цепях, участвующие в образовании межмолекулярных связей, обладают различной активностью вследствие стерических затруднений при образовании таких связей, так как полимерные цепи сильно скручены и сольватированы.

Н. Хираи. Теория абсолютной скорости роста сферолитов в полимерах, стр. 213—222.

N. Hirai. Faculty of Science, Okayama University, Okayama City, Japan

Измерена скорость роста сферолитов для различных полимеров. Разрабатывая теорию скорости роста, некоторые авторы делали в основном упор на определение зависимости между скоростью и температурой, но безотносительно абсолютного значения этой скорости. В основу предложенной в данной статье теории абсолютной скорости роста сферолитов положен механизм роста кристаллов по Вольмер-Френкелю и теория абсолютной скорости реакции Эйрига.

Линейная скорость роста G дается следующим уравнением:

$$G = (4\pi T / d_1 d_3 \eta_L) \{1 - \exp(-\Delta H_m \Delta T / RT_m^0) \exp(-1/18 \cdot \Delta H_m T_m^0 / RT \Delta T)\}.$$

А. Тодд. Исследование процессов, происходящих в винильных полимерах при облучении, стр. 223—247.

A. Todd. Chemistry Department, The University, Edgbaston, Birmingham, England

Проведенные исследования имеют целью показать, почему одни полимеры деформируются при действии облучения высокой энергии, в то время как другие — сшиваются. Во всех опытах использовали чистые винильные полимеры, а облучение осуществляли в вакууме. Легколетучие соединения, образующиеся при облучении, анализировали при помощи масс-спектрографа, а для оставшегося полимера определяли растворимость, вязкость и, кроме того, проводили радиоактивный анализ полимеров, меченных атомом C^{14} . Полученные результаты подтверждают, что винильные полимеры, содержащие четвертичный атом углерода, деформируются, в то время как остальные полимеры сшиваются. Полиметилметакрилат деформируется с разрывом основной цепи с исчезновением менее чем одной — $COOCH_3$ боковой группы при каждом разрыве основной цепи. Некоторые полимеры, сшиваясь при облучении, теряют свои боковые группы, но этот процесс не относится непосредственно к реакции сшивания. Предложен свободно-радикальный механизм для объяснения таких реакций и изучены особенности реакций деструкции и сшивания.

Артур Ю., Р. Эванс. Изоморфное замещение в смешанных полиамидах из адипиновой и терефталевой кислот, стр. 249—257.

A. Yu, R. Evans. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus, Hook, Pennsylvania

Получены смешанные полиамиды из трех различных диаминов и смесей адипиновой и терефталевой кислот, взятых в различных молярных соотношениях. Построены кривые, выражающие зависимость точек плавления смешанных полиамидов от их состава. Были использованы следующие диамины: 1) нормальные алифатические диамины с 6—12 атомами углерода; 2) *m*-ксилилендиамин; 3) 4,4-диметил-1,7-гептандиамин.

Кривые для смешанных полиамидов, содержащих нормальные алифатические диамины, не имеют никакого минимума в области промежуточного состава. Кривая для *m*-ксилилендиамина имеет минимум в точке, соответствующей 77 мол. % адипиновой кислоты. Сополимеры, содержащие 4,4-диметил-1,7-гептандиамин, не кристаллизуются. Высказано предположение о том, что на изоморфное замещение адипиновой и терефталевой кислот в смешанных полиамидах весьма сильное влияние оказывает структура диамина вследствие стерических препятствий, вызываемых его заместителями, при упаковке цепей.

А. Брода. Селективность фракционирования полимеров. I, стр. 259—269.
A. Broda. Research Laboratory of T. Z. W. S., Todz, Poland

Рассмотрена зависимость селективности фракционирования полимеров от свойств системы полимер — жидкость. Найдено, что такое фракционирование пригодно и для идеального неселективного разделения, которое может осуществляться не только в критических, но также и в некритических условиях. Подтверждена возможность существования отрицательных значений параметра α . Это возможно в тех случаях, когда осадок более обогащен низкомолекулярными фракциями ($\bar{x}_1 < \bar{x}_0$), чем исходный полимер.

Для нахождения более вероятного распределения исследуемого полимера рассмотрено распределение бесконечно малой фракции. В этом случае первая бесконечно малая фракция характеризуется такой же функцией распределения, что и исходный полимер.