

УДК 541.6 : 541.24

ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ПРОВЕДЕНИЕ В ПОЛЬШЕ

Э. Турска

Область исследований, касающихся растворов полимеров, очень обширна и охватывает большой круг разнородных вопросов. Изучение растворов можно проводить с разных точек зрения, — как с целью характеристики самих макромолекул, исходя из свойств растворов, так и для характеристики свойств растворов. Вследствие разнородности возникающих вопросов не представляется возможным охватить в полном объеме все работы по исследованию растворов полимеров.

Для того чтобы излагаемый материал был представлен, по возможности, наиболее полно, нами будут рассмотрены лишь два вопроса, а именно: определение молекулярного веса и изучение полидисперсности. Дополнительно будут также освещены интересные работы по гидродинамике растворов и некоторые другие.

Что касается работ по определению молекулярного веса, опубликованных польскими авторами, то можно утверждать, что в них наибольший интерес вызывают вопросы, имеющие практическое значение. Эти работы, как правило, основаны на экспериментальных исследованиях применения методики. Чисто теоретических трудов по этой проблеме значительно меньше.

Наибольшее внимание удалено вискозиметрическим исследованиям, а на второе место по количеству публикаций следует поставить работы, касающиеся методики с применением ультрацентрифуги.

Довольно большую группу исследований представляют собой работы по определению и вычислению среднего молекулярного веса осмометрическим, криоскопическим методами и по концевым группам. Работ в области светорассеяния растворами полимеров значительно меньше, и они стали появляться лишь в последние годы. Кроме того имеется некоторое количество публикаций, в которых авторы обсуждают возможность применения методов, не нашедших пока столь широкого распространения, как ранее упомянутые.

Вискозиметрический метод, — требующий применения несложной аппаратуры, является наиболее удобным методом определения молекулярного веса полимеров. Следует отметить, что он становится наиболее часто используемым методом контроля в производственных предприятиях. Интерес польских авторов к этому методу в значительной степени определяется практическим подходом.

Среди значительного количества работ в этой области, надо отметить сравнительно давние и первые в научной литературе определения вискозиметрических зависимостей для растворов полиэтилентерефталата¹. Турска и Скварски определяли для ряда низких фракций политетрафталата молекулярные веса криоскопическим методом и на этом основании вычислили с помощью вискозиметрических данных константы уравнения Марка — Хувинка для изучаемой системы.

Среди новых работ следует обратить внимание на публикацию² Надзякевича, Иедлиньской из Института искусственного синтетического волокна в Лодзи, посвященную методам определения степени полимеризации целлюлозы в растворителях, в которых она не подвергается деструкции под влиянием кислорода воздуха. Авторы утверждали на основании литературных данных и собственных исследований, что гидроокись кадмийэтилендиамина обладает рядом преимуществ в качестве растворителя целлюлозы. Преодолевая трудности методики, связанные с плохой растворимостью некоторых видов целлюлозы, авторы вывели вискозиметрическое уравнение, подтвердив, в пределах исследования, линейную зависимость вязкости раствора от степени полимеризации.

Исследованиям зависимости вязкости растворов целлюлозы в других растворителях от степени полимеризации посвящено еще несколько работ³⁴.

Вязкостью растворов других полимеров занимались Крышевски⁵, Скварски⁶, Орсаг⁷, Лашкевич⁸ и другие.

Новые в научной литературе вопросы в этой области были поставлены Половиньским на кафедре физической химии полимеров Лодзинского Политехнического института^{9, 10}. Автор исследовал зависимость вязкости растворов привитых сополимеров от их молекулярного веса. Он проводил экспериментальные исследования, пользуясь привитыми сополимерами с точно определенной структурой молекул. Половиньски предположил, что при использовании растворителей «хороших» для полимеров, входящих в состав сополимеров, объяснение вискозиметрических данных становится возможным с позиций теории вязкости растворов разветвленных полимеров, разработанной Берри и Орофино. Он нашел экспериментальное подтверждение принятой предпосылки.

Кроме упомянутых вкратце работ следует выделить несколько публикаций, посвященных аппаратурному оформлению экспериментов. Здесь необходимо отметить работу, относящуюся к вискозиметрам со сменными капиллярами¹¹, вискозиметрам с герметическими затворами¹², вискозиметрам с электронной регулировкой времени течения жидкости, что дает очень большую точность измерения¹³, модификациям вискозиметра¹⁴, в котором проводят разбавление раствора.

Помимо упомянутых работ, связанных непосредственно или косвенно с определением молекулярного веса полимеров вискозиметрическим методом, имеется достаточно много публикаций, относящихся к исследованиям вязкости растворов полимеров с другой точки зрения. Имея в виду ограниченный объем статьи эти работы остаются неосвещенными, а приводится лишь библиография¹⁵⁻³¹.

Исследования в области применения ультрацентрифуги для определения молекулярного веса полимеров, так же как и определения полидисперсности методом седиментационного анализа были проведены в Польше только в одном исследовательском центре, а именно в Научно-исследовательском институте химического завода «Освенцим». Часть работ посвящена дискуссии о применимости уравнений, выведенных разными авторами, а в особенности уравнения Флори—Манделькерна для определения молекулярных весов методом центрифугирования³²⁻³⁴. В некоторых случаях результаты обсуждений были сравнены с собственными экспериментальными данными. Объектами изучения были поликарбонаты и сополимеры бутадиена.

Большинство авторов занималось методами определения среднего молекулярного веса.

В области осмометрии следует упомянуть: методическую работу, касающуюся проведения измерений в условиях повышенных температур,

авторами которой являются Марцинек и Шота³⁵, работу Робалевского³⁶ о шаровом эффекте в осмометрии; ранее упомянутую работу Бржезиньского²⁰, касающуюся определения второго вириального коэффициента, а также молекулярного веса изотактической фракции полипентена; публикацию Скварского³⁷ об осмометрическом определении молекулярного веса N-замещенных полиамидов; соображения Калфуса³⁹ об ошибках измерений в осмометрическом методе и аппаратурной модификации, предотвращающей шаровой эффект.

Как правило, в настоящее время принято считать криоскопию удобным методом, применяемым при определении очень низких молекулярных весов³⁹⁻⁴² и недостаточно точно исследованных полимеров.

Другие методы количественного определения молекулярного веса полимеров сводятся большей частью к модификации химических способов определения по концевым группам^{43, 44}, например с применением меченых атомов или электрохимии.

Кроме упомянутых, заслуживают внимания отдельные работы, сообщающие о новых методических приемах. Следует отметить публикацию Крышевского⁴⁵, убеждающую в возможности вычисления констант вискозиметрического уравнения на основе результатов рентгеновских исследований, Лабудзинская⁴⁶ описывает устройство несложного аппарата собственной конструкции, позволяющего на основе измерений светорассеяния определить молекулярный вес и второй вириальный коэффициент с достаточной степенью точности. Автор проверила метод на растворах полистирола.

Стремясь охарактеризовать в общих чертах исследования по определению молекулярных весов, проведенные в Польше, можно утверждать, что ни один из исследовательских центров систематически не занимался этим вопросом как главной целью своих исследовательских работ. Большинство упомянутых публикаций составляют разработки, являющиеся следствием ранее выполненных работ, например, в области кинетики полимеризационных процессов или изучения зависимости свойств полимеров от их молекулярного веса.

Такой подход в значительной степени отражается на характере публикаций в данной области. Польские авторы разрабатывали прежде всего методику измерений, либо внедряли модификацию, преимущественно упрощающую технику измерений, либо находили системы и соответствующие константы для исследования представляющих интерес многочисленных объектов, для которых в литературе не имеется достаточно данных.

Если речь идет о характеристике полидисперсности, то вопрос ставится по-другому. Хотя в этом случае также проводятся исследования, связанные с выяснением механизмов реакций и работами другого характера по кинетике, однако есть большое число публикаций, посвященных исключительно методам фракционирования и определения функций распределения молекулярных весов.

Из аналитических методов, характеризующих полидисперсность, только два вызвали большой интерес: седиментационный анализ и турбидиметрическое титрование. Применением ультрацентрифуги для фракционирования полимеров занимался, как упомянуто ранее, только один исследовательский центр — Научно-исследовательский институт химического завода «Освенцим».

Из исследований, выполненных там, — две публикации касаются определения функций распределения молекулярных весов для бутадиен-стирольного каучука (авторы Калфус и другие⁴⁷), а также стереорегулярного полибутадиена (Миторай^{48, 49}).

Авторы обсуждают влияние параметров полимеризации на функцию распределения, а также влияние функции распределения на физико-механические свойства.

Аналогичная работа, связывающая параметры полимеризации с результатами седиментационного анализа, касается полистирола⁵⁰, а также расширенных исследований о связи полидисперсности со свойствами каучука⁵¹.

Все упомянутые работы носят явно выраженный экспериментальный характер, более же теоретический подход изложен в двух публикациях Калфуса^{52, 53}, где он, в противоположность взглядам Шульца и Горбаха, предлагает упрощенный метод определения результатов седиментационного анализа, проводя стандартизацию и калибрование.

Наконец, одна работа посвящена чисто методическим вопросам⁵⁴. Авторы предлагают применять препаративную центрифугу для фракционирования полимеров. Образцы после центрифугирования замораживают и механически разделяют на фракции.

Применением метода турбодиметрического титрования для характеристики полидисперсности занимался в Польше также только один научный центр — Институт синтетических материалов.

Эта тема обсуждается в нескольких публикациях Крозера и других⁵⁵⁻⁵⁷. Авторы, применяя эти методы для характеристики поликарбонатов, утверждают, что степень дисперсии полученного осадка не зависит от молекулярного веса, ввиду чего полученные турбодиметрические кривые могут служить для характеристики полидисперсности. Эти методы применяются также к другим объектам для сравнения с результатами, полученными другими способами.

Значительно больший интерес проявляли польские авторы к методам препаративного определения полидисперсности; работ касающихся фракционирования достаточно много, ими занимаются в разных научных учреждениях. Много внимания уделено фракционированию путем разделения двух жидких фаз.

Здесь следует упомянуть работу Башиньского и его сотрудников⁵⁸⁻⁶⁰, касающуюся фракционирования разных растительных дубильных веществ путем разделения двух жидких фаз в системах со смешанными растворителями.

На кафедре физической химии полимеров Лодзинского Политехнического института применяют метод разделения двух жидких фаз для фракционирования синтетических полимеров, особенно легко кристаллизующихся.

Определены две системы, пригодные для фракционирования полiamидов⁶¹⁻⁶⁷. Первая система содержит фенол — этиленгликоль — воду, вторая, — наиболее пригодная с экспериментальной точки зрения из-за большой скорости расслоения, — фенол — тетрахлорэтан — *n*-гептан. Последнюю систему применяли с хорошими результатами также и для полиэтилентерефталата^{68, 69}.

Похожим, хотя несколько отличающимся по методике, способом изучено фракционирование поликарбонатов⁷⁰.

Поликарбонаты, хотя трудно и медленно кристаллизуются из расплава, обладают большой легкостью кристаллизации из раствора. По этой причине существенно их применение также в случаях разделения на жидкие фракции. Авторы подобрали систему диоксан — *n*-гептан, в которой сперва устанавливается равновесие между жидкими фазами, а позднее выпадает осадок.

Фракционированием поликарбонатов с образованием твердых осадков занимались Бжезиньский и Вайнрыб⁷¹ применяя систему хлороформ — петролейный эфир.

Комбинированный метод экстракции и осаждения стали применять для характеристики соотношения низкомолекулярных эпокси-смол⁷² (на кафедре физической химии полимеров).

Фракционирование поливинилхлорида в системе циклогексанон — гликоль было исследовано Улиньской с сотрудниками⁷³.

Целая группа работ была посвящена методике фракционированного растворения.

Фракционированием путем экстракции тонких волокон вискозного шелка занимался Скварски⁷⁴. Применение экстракции в колонке для фракционирования было разработано для нескольких объектов. Этилен фракционирован в колонке системы Франциса, при повышенной температуре в системе ксилол — целозольв с применением графита в качестве носителя⁷⁵.

Также методом колонок пользуются для фракционирования поликарбонатов⁷⁶, получая результаты, сходные с результатами фракционирования осаждением.

Пентон⁷⁷ фракционирован экстракцией в колонке при повышенной температуре (117°) с применением песка в качестве носителя в системе циклогексанон — диэтиленгликоль.

Кроме того, несколько работ посвящено суммарному фракционированию. Этот метод разработан для поливинилового спирта с применением системы ацетон — вода⁷⁸.

Исследованию селективности метода посвящена одна коллективная работа⁷⁹, носящая экспериментально-теоретический характер, и одна — чисто теоретическая⁸⁰.

Помимо этого, очевидно, существует много публикаций, которые только косвенно касаются вопросов фракционирования. Среди этих работ некоторые заслуживают особого упоминания.

Сибиньски и Гралевич⁸¹ проводили исследования изменения полидисперсности, возникающего в процессе предсозревания алкалицеллюлозы. Работа имеет техническое значение, а объектом исследований является кордная целлюлоза.

Турска и Скварски^{82—84} изучали преимущественно изменения полидисперсности полиэтилентерефталата в процессе поликонденсации и термической деградации.

Авторы подтвердили, что во время поликонденсации функция распределения с изменением степени завершенности реакции изменяется в соответствии с теорией Флори, а при термической деградации, она приводит к продуктам с большей однородностью молекул; получается функция, более отвечающая теории Коршака и Слонимского. Изменения полидисперсности полиэтилентерефталата исследовано также под влиянием облучения⁸⁵, найдено распределение, наиболее соответствующее взглядам Флори. Аналогичный результат получен в процессе термической обработки стабилизированных полиамидов⁸⁶.

Зависимости механических свойств бутадиенстирольного каучука от функции распределения молекулярного веса, посвящена коллективная работа⁸⁷. Авторы находят, что существует связь между максимальной эластичностью, сопротивлением на растяжение, а также другими механическими параметрами, — и полидисперсностью исследуемых образцов. Влияние условий полимеризации стирола на разделение молекулярных весов изучали Калфус и сотрудники⁸⁸.

Аналогичные вопросы для поливинилхлорида исследовала Каминьска⁸⁹.

Во многих работах кинетического характера, которые, в силу особой тематики, здесь не будут обсуждаться, авторы для полноты характеристики продукта определяют дополнительно его функцию распределения.

Суммируя перечисленные вопросы, связанные с фракционированием растворов полимеров, можно установить, что работы, проведенные в Польше в данной области, являются преимущественно экспериментальными. Несомненным достижением можно признать большое число разработанных и проверенных новых систем. Стоит подчеркнуть, что впервые применяемые системы имеют большие преимущества с практической точки зрения, как правило, значительно сокращая длительность фракционирования, отнимающего, обычно, много времени.

Кроме работ, касающихся методики характеристики полидисперсности, в данной области существует достаточно серьезно представленное другое направление исследований. Это — исследования, посвященные анализу изменений, возникающих в процессе образования полимеров, а также по определению зависимости физико-механических свойств полимеров от функции распределения. Принимая во внимание, что много-кратно была установлена тесная связь полидисперсности полимера с возможностью его практического применения, а также с тем, что полидисперсность подвергается большим изменениям под влиянием различных параметров полимеризационных процессов, — направление исследований, посвященное этим вопросам, представляется весьма любопытным.

Учитывая чисто исследовательский аспект, который в этой области дает возможность осветить неясные до настоящего времени явления и зависимости, надо подчеркнуть практическое значение этого направления исследований. Познание существующих изменений, касающихся полидисперсности, которые могут возникать во время производственного процесса, может дать важные указания для корректирования и управления этим процессом. Контроль за изменением функций распределения получаемого или переработанного продукта даже при скоростных методах исследования (в чем до сего времени еще существуют трудности), пожалуй, не имеет больших перспектив в промышленности. Зато было бы, несомненно, очень полезно с точки зрения производства уметь управлять процессом производства или переработки полимеров, чтобы изменить распределение молекулярного веса по желанию. Для достижения этого, очевидно, необходима тщательная разработка теоретических основ, опирающаяся на исследовательские работы. Это одна из причин, по которой я считаю важнейшим исследовательским направлением изучение связи полимеризационных процессов с полидисперсностью и свойствами высокомолекулярных продуктов.

Очень существенная связь между работами на первый взгляд чисто теоретическими и производственными задачами отчетливо проявляется также в другом, достаточно сильно представленном в Польше направлении, это направление изложено в теоретических трудах и в незначительном числе экспериментальных работ, проведенных в Лаборатории технической физики Института общей химии, посвященных гидродинамике растворов полимеров. Авторы этих работ Забицки и Таксерман-Кроузер надлежащим образом в течение ряда лет работают над одной проблемой, до сего времени не разрешенной. Это проблема поведения макромолекул в полях с иными нежели поперечные градиентами скорости. Если речь идет о растворах полимеров, то теория их поведения в поле градиента поперечной скорости, так же, как и в капиллярных вискозиметрах давно и широко разработана в научной литературе.

Однако следует обратить внимание на тот факт, что существует ряд важных явлений, к которым эту теорию не удается применить, как, например, формование струи из прядильного раствора в процессе производства искусственных волокон. Потому и упомянутые авторы постепенно начинают разрабатывать теории более общего характера. Первые работы

в этой области — чисто теоретические^{90—93} начинаются с более простых систем, то есть с поля продольного градиента скорости и неподвижной жесткой эллипсоидальной молекулы. В первой части публикаций рассматриваются вопросы вязкости разбавленного раствора и ориентации такого типа жестких молекул. Следующая часть публикаций переходит уже к более сложному случаю гибких макромолекул в растворе и вязкости уже разбавленных растворов этих макромолекул в поле продольного градиента.

Дальнейший этап, опубликованный совместно обоими авторами^{94—99}, касается влияния, связанного с предыдущими рассуждениями, однако рассматриваемого с несколько другой стороны. Указанный цикл публикаций посвящен вопросу восстановления и распада жидких волокон. Из этих работ только последняя подтверждается экспериментальными данными, а именно попытками документального обоснования этого явления методом ускоренных киносъемок.

Предыдущие части работы рассматривают теоретически возможные механизмы восстановления и распада струи под влиянием разных параметров на ход этого явления.

Дальнейшие работы Таксерман-Крозер^{100—107} ставят своей задачей изучение и обобщение предпринятых ранее исследований, касающихся свойства растворов гибких цепных макромолекул в поле общего градиента скорости. Автор, на основании теоретических рассуждений, добивается общих решений, характеризующих функцию распределения, ориентацию и деформацию макромолекул, временные зависимости и другие величины.

Несмотря на то, что и другие перечисленные работы упомянутых авторов еще не разрешают поставленной задачи, с полной уверенностью можно утверждать, что сделан серьезный шаг вперед в этой области.

Работы, кроме того, приводят любопытный пример трудов явно выраженного теоретического характера, которые, несомненно, должны оказать большое влияние на способ организации производственного процесса формирования волокон.

Еще одна область, которая, правда, в работах не представлена в полном объеме, однако она возбудила интерес у некоторых авторов. Это — область исследований растворов полиэлектролитов.

Здесь надо упомянуть работы Улиньской, Войчака, Гуппенталя и других, проведенные на Кафедре общей химии Университета им. М. Коперника в Торуне^{108—116}, посвященную исследованиям прежде всего разных свойств растворов полиметакриловой кислоты, а именно ее адсорбции, аналитических методов определения и другие исследования.

Болевски¹¹⁷ изучает растворы полиэлектролитов с другой точки зрения; он исследует влияние ионной силы раствора на его свойства.

Автор, занимающийся в основном другими вопросами, Крышевски^{118, 119}, посвящает две любопытные работы также растворам полиэлектролитов. Как видно, эта область привлекает достаточно серьезное внимание польских авторов, работающих в области полимеров.

Как я уже ранее упоминала, общий характер исследовательских работ в Польше, посвященных изучению растворов полимеров, можно было бы в общем определить как стремление к тому, чтобы наука находила применение в народном хозяйстве.

Даже работы, с виду чисто теоретические, как правило, имеют значение как теоретические основы для производственных процессов в будущем.

Считаю, пожалуй, что именно так и должно быть.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Turska, T. Skwarski, *Prace Instytutu Włókienictwa*, **2**, 49 (1953).
2. H. Nadziakiewicz, H. Jedlińska, *Polimery*, **7**, 89 (1962); **7**, 131 (1962).
3. T. Bondarczuk, M. Mrozowski, *Там же*, **5**, 398 (1961).
4. Gelo, *Przegląd Papierniczy*, 1963.
5. M. Kryszewski, *Roczn. Chem.*, **29**, 567 (1954); *Sonderheft DDR, Chem. Gesellsch.*, **1957**, 106.
6. T. Skwarski, *Zeszyty Naukowe P. Ł. Chemia*, **5**, 29 (1957).
7. A. Orsagh, J. Fejgin, *Polimery*, **8**, 233 (1963).
8. B. Łaszkiewicz, *J. appl. Polymer. Sci.*, **8**, 2117 (1969).
9. S. Połowiński, *RWS «Prasa»*, Łódź, 1966.
10. S. Połowiński, *Symp. IUPAC*, Praga, 1965, 447.
11. J. Rabek, *Chemia Stosowana*, **IA**, 125 (1966); **4**, 703 (1963).
12. M. Kalfus, *Polimery*, **7**, 136 (1962).
13. M. Кришевский, Б. Пальчинский, *Высокомол. соед.*, **3**, 936 (1961).
14. J. Sachajdak, M. Kalfus, *Przemysł Chemiczny*, **41**, 465 (1962).
15. J. Korytowski, S. Marciniak, *Polimery*, **8**, 55 (1963).
16. E. Jaworska, *Там же*, **8**, 302 (1963).
17. Sz. Krozer, Z. Czonkowska, *Там же*, **7**, 410 (1962).
18. M. Kryszewski, *Roczn. Chem.*, **35**, 1419 (1961).
19. Z. Wojtczak, *J. Polymer. Sci.*, **A3**, 3613 (1965).
20. J. Brzeziński, G. Moriglio, *Там же*, **B2**, 1105 (1964).
21. Z. Wojtczak, *Там же*, **B2**, 661 (1964).
22. L. Utracki, *Polymer*, **9**, 50, 144 (1964).
23. A. Orszagh, Z. Górska-Buklać, *Roczn. Chem.*, **40**, 849, 857 (1966).
24. M. Poniński, M. Kryszewski, **39**, 1523 (1965).
25. L. Utracki, *Bull. Acad. Pol. Chim.*, **11**, 519, 525 (1963).
26. M. Filipińska, K. Kulinski, *Chemia analityczna* (в печати).
27. A. Boryńiec, G. Włodarski, *Polimery*, **9**, 86 (1964).
28. L. Utracki, *J. Polymer. Sci.*, **A1** 4, 717 (1966).
29. M. Kryszewski, *Przemysł Chemiczny*, **42**, 5 (1963).
30. E. Turska, S. Połowiński, *Polimery* (в печати).
31. J. Pielichowski, T. Marciniak, I. Ingłot, *Polimery* (в печати).
32. M. Kalfus, *Polimery*, **10**, 432, 104 (1965).
33. M. Kalfus, J. Mituś, *J. Polymer Sci.*, **A1** 4, 953 (1966).
34. M. Kalfus, *Makromol. Chem.*, **83**, 287 (1965).
35. T. Marciniak, P. Szołta, *Polimery*, **10**, 484 (1965).
36. A. Robalewski, *Там же*, **7**, 206 (1962).
37. T. Skwarski, *Zeszyty Naukowe P. Ł. Chemia*, **12**, 21 (1962).
38. M. Kalfus, *Przemysł Chemiczny*, **41**, 173 (1962); **41**, 5 (1963).
39. S. Porejko, W. Gabara, *Polimery*, **10**, 107 (1965).
40. E. Turska, A. Dems, *Там же*, **7**, 459 (1962).
41. M. Poniński, M. Kryszewski, *Bull. Acad. Polon. Chim.*, **13**, 49 (1965).
42. M. Poniński, M. Kryszewski, *Roczn. Chem.*, **39**, 1523 (1965).
43. E. Turska, L. Wolfram, *Zeszyty Naukowe P. Ł. Chemia*, **7**, 79 (1958).
44. S. Połowiński, W. Reimischüssel, *Polimery*, **10**, 525 (1965).
45. M. Kryszewski, *Roczn. Chem.*, **29**, 1091 (1955).
46. A. Łabudzińska, *Polimery*, **8**, 154, 191 (1963).
47. M. Kalfus, J. Korytowski, S. Leśniak, Z. Skupińska; *Polimery*, **9**, 54 (1964).
48. K. Mitoraj, *Там же*, **8**, 230 (1963).
49. K. Mitoraj, *Chem. et Ind.*, **92**, 261 (1964).
50. M. Kalfus, J. Graft, M. Strzelecka; *Plaste und Kautschuk*, **12**, 70 (1965).
51. M. Kalfus, J. Korytowski, S. Leśniak, Z. Skupińska; *Chem. et Ind.*, **92**, 261 (1969).
52. M. Kalfus, *Roczn. Chem.*, **39**, 309 (1965).
53. M. Kalfus, *Makromol. Chem.*, **83**, 287 (1965).
54. M. Kalfus, Z. Skupińska, *Polimery*, **9**, 475 (1964).
55. C. Крозер, М. Вайнрайб, Л. Силина, *Высокомол. соед.*, **2**, 1876 (1960).
56. C. Крозер, А. Пастусяк, *Коллоид. ж.*, **28**, 239 (1966).
57. Sz. Krozer, Z. Czonkowska, *Polimery*, **9**, 246 (1964).
58. A. Basiński, M. Czerniawski, *Roczn. Chem.*, **33**, 1191 (1956).
59. A. Basiński, M. Czerniawski, *Там же*, **33**, 1907 (1955).
60. A. Basiński, J. Skaga, *Там же*, **34**, 1047 (1960).
61. M. Łączkowski, E. Turska, *Там же*, **29**, 991 (1955).
62. M. Łączkowski, E. Turska, *Zeszyty Naukowe P. Ł. Chemia*, **8**, 17 (1960).
63. E. Turska, M. Łączkowski, *Mitteilung Blatt Chem. Ges. in DDR*, **1957**, 190.
64. E. Turska, M. Łączkowski, *J. Polymer Sci.*, **23**, 285 (1957).

65. E. Turska, P. Matuszewska - Czerwilk, *Polimery*, **8**, 13 (1963).
 66. E. Turska, J. Matuszewska, *Там же*, **6**, 280 (1961).
 67. S. Gogolewski, *Там же*, **11**, 98 (1966).
 68. E. Turska, T. Skwarski, *Mitteilung Blatt Chem. Ges. in DDR*, **1957**, 191.
 69. E. Turska, T. Skwarski, *Zeszyty Naukowe P. L. Chemia*, **5**, 21 (1957).
 70. E. Turska, A. Dem's, M. Siniarska, *Bull. Acad. Pol. Chim.*, **13**, 189 (1965).
 71. J. Brzeziński, M. Wajnryb, *Polimery*, **5**, 326 (1961).
 72. E. Turska, A. Dem's, *Там же*, **12**, 459 (1962).
 73. A. Kamińska, A. Ulińska, *Там же*, **8**, 336 (1963).
 74. T. Skwarski, *Zeszyty Naukowe P. L. Chemia*, **5**, 103 (1957).
 75. E. Turska, M. Siniarska, *Polimery*, **9**, 99 (1964).
 76. E. Turska, A. Dem's, M. Siniarska, *Bull. Acad. Pol.*, **13**, 189 (1965).
 77. J. Brzeziński, *Polimery*, **9**, 367 (1964).
 78. H. Sibiński, H. Jaróń, *Там же*, **9**, 321 (1964).
 79. B. Broda, B. Gawrońska, T. Niwińska, S. Połowiński, *J. Polymer Sci.*, **29**, 183 (1958).
 80. B. Broda, T. Niwińska, S. Połowiński, *Там же*, **32**, 343 (1958).
 81. H. Sibiński, A. Gralewicz, *Polimery*, **9**, 435 (1964).
 82. E. Turska, T. Skwarski, S. Szapiro, *J. Polymer Sci.*, **30**, 391 (1958).
 83. E. Turska, T. Skwarski, *Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden, **III**, 3, 13 (1959).
 84. T. Skwarski, RWS Prasa, Łódź, 1964.
 85. E. Turska, S. Boryniec, *Symposium Tihany*, 1966.
 86. E. Turska, J. Matuszewska, *Polimery*, **6**, 280 (1961).
 87. J. Kopytowski, M. Kalfus, Z. Skupińska, S. Leśniak, *Там же*, **10**, 95, (1965).
 88. M. Kalfus, J. Graff, M. Strzelecka, *Plaste und Kautschuke*, **12**, 70 (1965).
 89. A. Kamińska, *Polimery*, **9**, 48 (1964).
 90. R. Takserman-Krozer, A. Ziabicki, *J. Polymer Sci.*, **1A**, 491 (1963).
 91. R. Takserman-Krozer, *Там же*, **1A**, 507 (1963).
 92. R. Takserman-Krozer, *Там же*, **1A**, 2477 (1963).
 93. R. Takserman-Krozer, *Там же*, **1A**, 2487 (1963).
 94. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Roczn. Chem.*, **37**, 1503 (1963).
 95. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Там же*, **37**, 1511 (1963).
 96. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Там же*, **37**, 1607 (1963).
 97. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Там же*, **38**, 465 (1964).
 98. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Там же*, **38**, 653 (1964).
 99. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Там же*, **38**, 1221 (1964).
 100. R. Takserman-Krozer, *Bull. Acad. Pol.*, **12**, 550 (1964).
 101. R. Takserman-Krozer, *Там же*, **12**, 627 (1964).
 102. R. Takserman-Krozer, *Там же*, **12**, 639 (1964).
 103. R. Takserman-Krozer, *Там же* (в печати).
 104. R. Takserman-Krozer, *Там же* (в печати).
 105. R. Takserman-Krozer, *Там же* (в печати).
 106. R. Takserman-Krozer, *Polimery*, **8**, 282 (1963).
 107. R. Takserman-Krozer, A. Ziabicki, *Там же*, **8**, 236 (1963).
 108. A. Ulińska, L. Huppenthal, *Roczn. Chem.*, **34**, 1089 (1960).
 109. A. Ulińska, L. Huppenthal, *Там же*, **35**, 1153 (1961).
 110. Z. Wojtczak, *J. Polymer Sci.*, **4**, 969 (1961).
 111. Z. Wojtczak, *Там же*, **3A**, 3613 (1965).
 112. Z. Wojtczak, *Там же*, **2**, 661 (1965).
 113. Z. Wojtczak, *Chemia analityczna*, **10**, 737 (1965).
 114. Z. Wojtczak, *Там же*, **6**, 587 (1961).
 115. A. Ulińska, L. Huppenthal, *Там же*, **7**, 673 (1962).
 116. L. Huppenthal, *Roczn. Chem.*, **37**, 1001 (1963).
 117. K. Bolewski, *Polimery*, **10**, 480 (1965).
 118. M. Kryszewski, *J. Polymer Sci.*, **23**, 575 (1957).
 119. M. Kryszewski, *Sonderheft Chem. Ges. DDR*, **1957**, 106.

Кафедра физической химии полимеров
Лодзинского политехнического ин-та,
Польша