

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХБЛОЧНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА (ИЗОПРЕНА) И СТИРОЛА*А. Д. Служин, В. А. Кузнецова, В. А. Лазбень*

Трехблочные блок-сополимеры бутадиена (или изопрена) и стирола строения стирол — бутадиен (изопрен) — стирол (СВС или СИС) при содержании стирола ~30 вес.% обладают высокой прочностью и эластичностью в невулканизированном состоянии и поэтому могут непосредственно перерабатываться в изделия. Однако плохие технологические свойства при шприцевании, каландровании, прессовании и литье под давлением серьезно сдерживают переработку и применение этих ценных материалов. Вследствие этого возникает необходимость выяснения причин плохих технологических свойств блок-сополимеров и взаимосвязи их со структурой.

В настоящей статье изложены экспериментальные данные по исследованию структуры и реологических свойств блок-сополимеров с различным содержанием стирола и характеристической вязкостью.

Экспериментальная часть

Пленки блок-сополимеров толщиной 400—500 Å выделяли из бензола, CCl_4 , смеси бензола и *n*-гептана, смеси бензола и метилэтилкетона (МЭК). Смеси растворителей брали в соотношениях 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90. *n*-Гептан взят как нерастворитель для полистирольных блоков, а МЭК — как нерастворитель для полибутидановых блоков. Растворы блок-сополимеров в растворителях и их смесях готовили при концентрации 0,5%. Пленки получали по методике, описанной в работе [1]. Окрашивание еще не полностью высоких пленок производили парами четырехокиси осмия. Согласно [2] считают, что четырехокись осмия взаимодействует с двойными связями бутадиеновых звеньев и вследствие этого окрашивает полибутидановую фазу в темный цвет. Полистирольная фаза остается неизменной и сохраняется светлой. Для проверки этого явления нами были проведены эксперименты по окрашиванию и изучению пленок полибутиданена (ПБ) и полистирола (ПС), полученных аналогичным способом. При этом было установлено, что пленки ПС имели светлую окраску и не изменялись при различных экспозициях в парах четырехокиси осмия. Пленки ПБ уже при малой экспозиции (2—3 часа) приобретали темный цвет, сохраняющийся при различном длительном времени хранения. Получение контрастного разделения фаз и глубины окрашивания достигали путем изменения экспозиции пленок в парах четырехокиси осмия.

Исследование морфологии блок-сополимеров и структурообразования в них проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100 в режиме светлопольного изображения и при ускоряющем напряжении 50 кВ.

Результаты и их обсуждение

Морфология блок-сополимеров. Экспериментальные данные показывают [3—5], что кристаллические и аморфные полимеры обладают определенной упорядоченностью. В связи с этим большое значение имеют исследования структурообразования в полимерах, позволяющие установить механизм и физическую природу явления. Нами изучена морфология пленок блок-сополимеров СВС-26, СВС-50 и СВС-80, выделенных из некоторых растворов.

рителей и их смесей. Характеристика указанных блок-сополимеров дана в таблице.

На рис. 1 представлена морфология ультратонких пленок блок-сополимеров, выделенных из раствора в бензole. Темные участки на электронно-микроскопических снимках представляют собой полибутадиеновую фазу, светлые — полистирольную.

Анализ снимков блок-сополимера СБС-26 (рис. 1, а) показывает, что полибутадиеновая фаза состоит из четко, контрастно проявленных полибутадиеновых надсегментальных структур (НСС) размером 70–90 Å, в массе которой располагаются изолированные друг от друга полистирольные НСС размером от 300 до 350 Å.

Таким образом, в блок-сополимере СБС-26 блоки ПБ образуют непрерывную фазу, а блоки ПС — дискретные НСС. Размеры полистирольных

Характеристика состава и микроструктуры блок-сополимеров бутадиена и стирола

Тип блок-сополимера	Содержание, %		Структура полибутадиеновых блоков			$[\eta]$, дЛ/г
	стирола	бутадиена	цис-конфигурация, %	транс-конфигурация, %	1,2-присоединение, %	
СБС-26	27	73	45	45	10	0,80
СБС-50	52	48	39	48	13	0,76
СБС-80	86	14	30	54	16	0,85

НСС хорошо согласуются с размерами блоков ПС. Согласно нашим расчетам, молекулярный вес сегмента ПС составляет $\sim 12\ 000$. Молекулярный вес блоков ПС в блок-сополимере СБС-26, определенный осмометрическим и вискозиметрическим методами, составляет 12 000, т. е. равен размеру сегмента. Вследствие этого ассоциаты ПС в СБС-26 рассматриваются нами как надсегментальные структуры. Расчеты показывают, что длина жесткой цепи сегмента ПС с молекулярным весом $M = 12\ 000$ составляет ~ 300 –350 Å.

Мы считаем, что сегменты ПС под действием сил межмолекулярного взаимодействия упаковываются и образуют НСС, имеющие цилиндрическую или близкую к ней форму с примерно одинаковыми размерами диаметра и высоты. Образование иных форм полистирольных НСС будут препятствовать блоки ПБ. Рассчитанные таким образом размеры полистирольных НСС, равные 300–350 Å, хорошо согласуются с замеренными на электронно-микроскопических снимках.

Блок-сополимер СБС-50 (рис. 1, б) показывает характерную полосатую (зебровидную) структуру, обусловленную разделением полистирольной и полибутадиеновой фаз, содержащихся в равных количествах; полибутадиеновые полосы имеют ширину около 140, а полистирольные — 250 Å. На фотоснимках также видны участки контактов полистирольных полос, обусловливающие непрерывность полистирольной фазы.

В блок-сополимере СБС-80 (рис. 1, в) наблюдаются темные включения полибутадиеновых дискретных областей в непрерывной фазе ПС. Области ПБ имеют округлую форму размером 2000 Å и более.

Рассмотрение полученных электронно-микроскопических данных показывает, что, как и другие гетерогенные системы [7], блок-сополимеры представляют собой двухфазные системы, в которых компонент, содержащийся в большем количестве, образует непрерывную фазу, а второй компонент — дискретные области.

Для подтверждения существования полибутадиеновых и полистирольных НСС нами проведено наблюдение поведения блок-сополимеров при

К статье А. Д. Слукина и др.

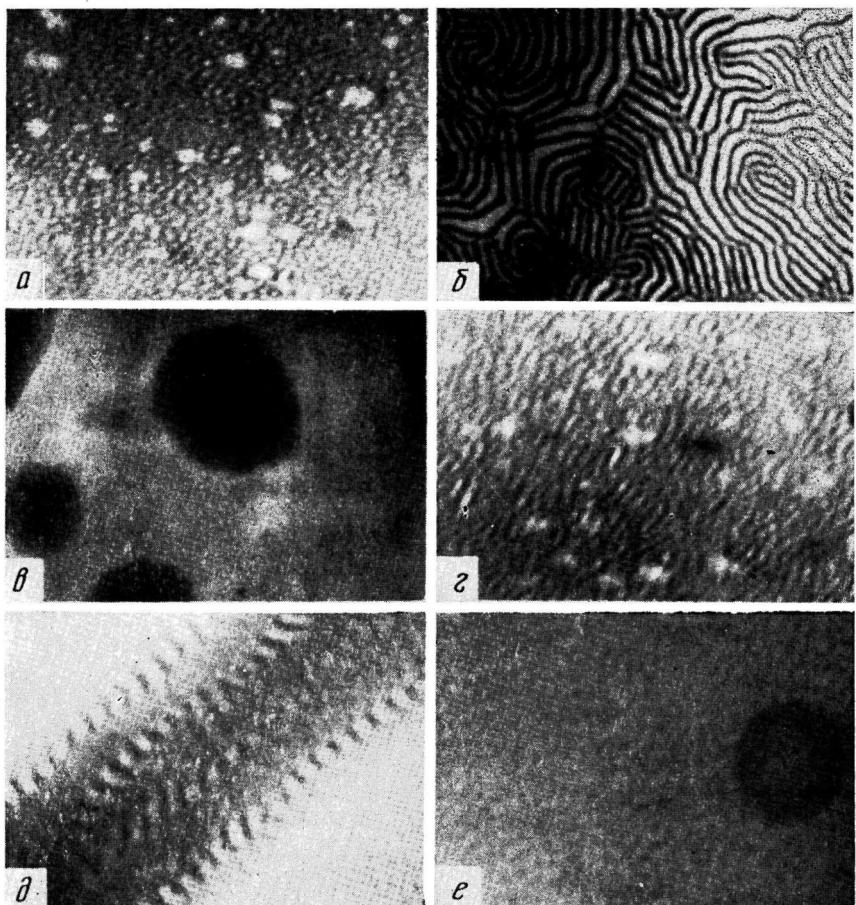
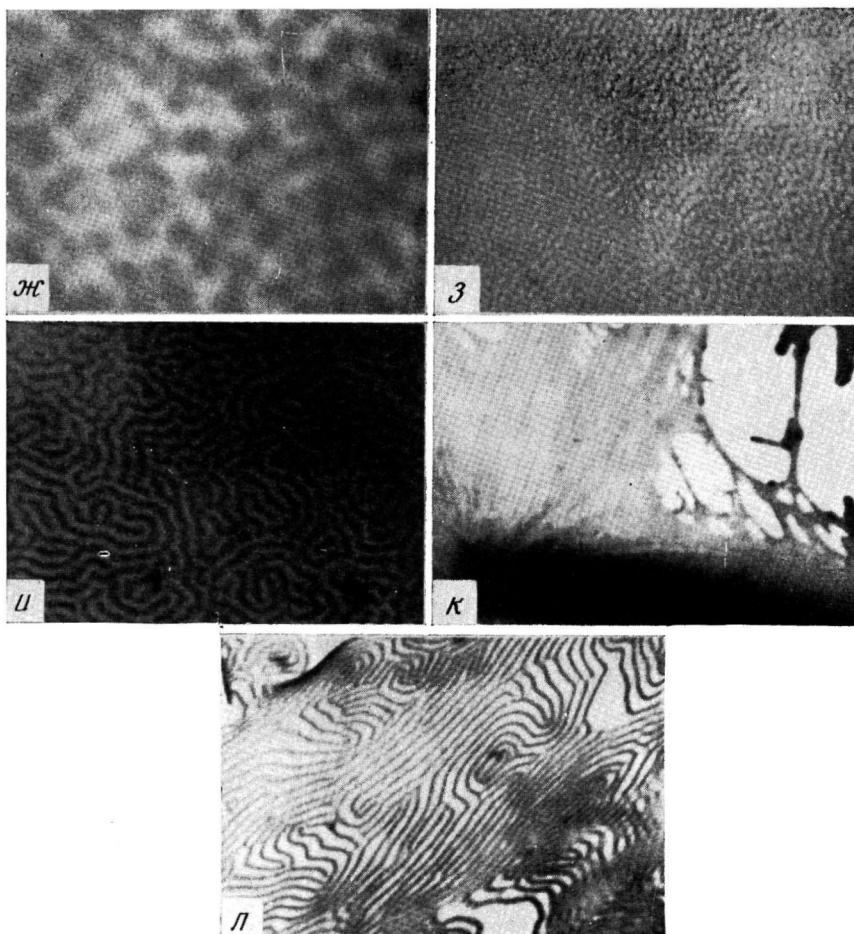


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии блок-сополимеров СБС-26 (а), СБС-50 (б), СБС-80 (в), полученные из растворов бензола; СБС-26, растянутого из раствора в бензоле (г); СБС-50 из смеси 10% гептана + 90% бензола (δ); то же из смеси 20% гептана + 80% бензола (ε);



то же из смеси 30% гептана + 70% бензола (χ); то же из смеси 70% гептана + 30% бензола (δ); то же из CCl_4 (u); то же из смеси 50% бензола + 50% метилэтилкетона (κ); то же, полученного из бензола и подвергнутого термообработке (λ). Увеличение 75 000 (a, β, λ); 20 700 (e); 82 000 (ε, δ, u); 41 400 (e, χ, δ) и 8000 (κ)

растяжении пленок примерно на 100 и 200 %. Из рис. 1, г видно, что высокоэластические полибутадиеновые НСС под действием внешней силы легко ориентируются и вытягиваются в направлении растяжения, а стеклообразные полистирольные НСС сохраняют свою форму и только несколько ориентируются в направлении растяжения.

Для исследования структурообразования в блок-сополимерах выделение пленок проводили из смесей растворителей бензол + *n*-гептан и бензол + + МЭК. Наблюдения за поведением пленок блок-сополимеров СБС-26 и СБС-80 показали, что при изменении соотношения бензол : *n*-гептан от 90 : 10 до 10 : 90 морфология их не изменяется. Пленки блок-сополимера СБС-50, выделенные из смеси растворителей бензол + *n*-гептан, показывают характерное изменение морфологии, обусловленное соотношением растворителей и приблизительно равным содержанием стирола и бутадиена. Блок-сополимер СБС-50, выделенный из бензола (или CCl_4), имеет полосатую структуру (рис. 1, и). В некоторых местах наблюдаются поперечные полоски, представляющие собой мостики, соединяющие длинные полосы в непрерывную структуру. Ширина всех полибутадиеновых полос колеблется в пределах 100–200 Å. Полистирольные полосы имеют размеры 200–300 Å, но в отдельных местах их ширина достигает 500–800 Å. Рассмотрение пленок блок-сополимера СБС-50, выделенных из смеси растворителей бензол + *n*-гептан, взятых в соотношении 90 : 10 (рис. 1, д), показывает, что некоторые полоски не агрегируют в более крупные образования и имеют дискретный характер. Фаза ПС на снимках контрастно отделена от полибутадиеновой. Пленки, выделенные из смеси бензол + + *n*-гептан, взятые в соотношении 80 : 20 и 70 : 30 (рис. 1, е, ж), показывают, что происходит дальнейшее уменьшение длины полистирольных полос и превращение их в отдельные дискретные фрагменты удлиненной формы. Дальнейшее увеличение доли *n*-гептана в смеси растворителей ведет к постепенному уменьшению длины полистирольных полос и разделению их на отдельные дискретные НСС размером ~300 Å, равномерно распределенные в полибутадиеновой фазе (рис. 1, з). Наблюдаемая характерная картина изменения морфологии блок-сополимера СБС-50 объясняется нами следующим образом. Полибутадиеновая и полистирольная фазы хорошо растворимы в бензole, и поэтому при выделении блок-сополимера из раствора блоки ПС ассоциируют и образуют НСС определенного размера, обусловленного их термодинамической устойчивостью.

По нашему мнению, полистирольные НСС имеют не шарообразную форму, как это указывают некоторые исследователи [8], а представляют собой цилиндры с примерно равным размером диаметра и высоты. При этом полибутадиеновые блоки связаны с полистирольными у оснований цилиндров. При большом содержании стирола в блок-сополимере цилиндры взаимодействуют между собой по образующимся цилиндрическим поверхностям и агрегируют. При этом образуются полосатые и возможно сетчатые пространственные стеклообразные структуры, между которыми располагается высокоэластическая фаза ПБ. Блоки ПБ ассоциируют в свои собственные НСС и связывают соседние или противоположные полистирольные НСС. При ассоциации НСС в полосатые структуры блоки ПБ под действием теплового движения стремятся занять наиболее вероятные конформации и вызывают стягивание и искривление полос. Введение в состав растворителя *n*-гептана предотвращает агрегацию полистирольных НСС в более крупные образования и полосы.

При выделении пленок блок-сополимеров из смеси растворителей бензол + МЭК, взятых в различных соотношениях, дискретных структур не образуется. Это объясняется тем, что МЭК растворяет блоки ПС, в результате чего образование дискретных НСС не может произойти. Вследствие этого блоки ПС распределяются в фазе ПБ. Полибутадиеновые НСС под действием МЭК стягиваются в уплотненные образования, приводящие к разрыву сплошности пленки (рис. 1, к).

При всех исследованных соотношениях растворителей бензол : МЭК получить сплошную пленку блок-сополимера не удалось. Пленка сползала вместе с пленкой-подложкой с сеточки-объектодержателя, свертывалась в уплотненные комки, соединенные между собой тяжами.

При выделении пленок блок-сополимера СБС-50 из смеси бензол + + МЭК, взятых в соотношении 50 : 50, на светлом фоне фазы ПС наблюдаются полибутадиеновые образования, от центра которых расходятся тяжи, соединяющие фазу ПБ с блоками ПС.

Нами проведены также наблюдения за изменением пленок блок-сополимера СБС-50, выделенных из бензола и подвергнутых тепловому воздействию (рис. 1, u).

При длительном воздействии пучком электронов вызывает нагревание пленки, в результате чего температура в отдельных местах, по-видимому, превышает температуру плавления ПС. Полистирольные НСС плавятся и растекаются. В то же время блоки ПБ и их НСС скручиваются в наиболее вероятные клубкообразные конформации. В результате этого их ширина уменьшается и становится более равномерной. Мы предполагаем, что под действием напряжений, возникающих в блоках ПБ, расплавленные полистирольные НСС разрушаются, что ведет к нарушению структуры блок-сополимеров.

Реологические свойства. Изучение реологических свойств трехблочных блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола находится в начальной стадии. Можно лишь отметить работу [19], в которой рассмотрены некоторые экспериментальные

Рис. 2. Зависимость индекса расплава от молекулярного веса ПС (1), ПБ (2) и ПИ (3) (на оси ординат $I \cdot 10^3$, г/10 мин)

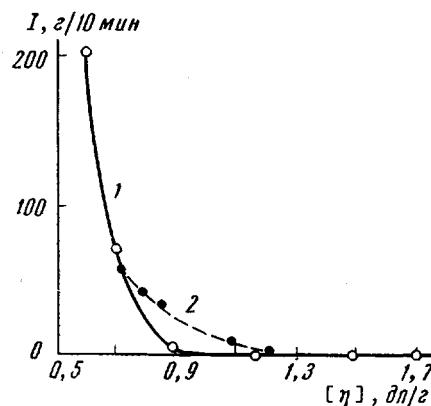


Рис. 3. Зависимость индекса расплава блок-сополимеров СБС (1) и СИС (2) от характеристической вязкости

данные о течении расплавов блок-сополимеров бутадиена и стирола и отмечено, что даже при температуре выше температуры стеклования T_c ПС они ведут себя подобно разветвленным или частично сшитым полимерам, однако объяснения причин неудовлетворительных реологических свойств блок-сополимеров не дается.

Нами проведено изучение реологических свойств ПС, ПБ, полизопрена (ПИ) и трехблочных блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола различного молекулярного веса и предложены объяснения причин низкой текучести последних.

Для исследования были взяты ПС, ПБ и ПИ, полученные методом анионной полимеризации, с молекулярными весами, охватывающими молекулярные веса блоков, которые обычно получают в прочных и эластичных блок-сополимерах, а также блок-сополимеры СБС и СИС, содержащие около 30 вес. % стирола, но отличающиеся между собой значением характери-

стической вязкости. Полимеры были специально синтезированы в Воронежском филиале ВНИИСК и в лаборатории кафедры (ПС и ПИ). ПС представлял собой гранулы, а ПБ и ПИ — от густой, вязкой массы до эластичного материала.

Изучение реологических свойств проводили методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ. Индекс расплава I определяли как среднее из 15 образцов при $190 \pm 0,5^\circ$ под давлением груза 21,6 кГ. Зависимость индекса расплава от молекулярного веса ПС, ПБ и ПИ представлена на рис. 2, из которого видно, что для ПС линейная зависимость индекса расплава от молекулярного веса наблюдается только при M до 25 000. При дальнейшем увеличении M имеет место нелинейная зависимость с падением индекса расплава почти до нуля. Для ПБ наблюдается нелинейная зависимость индекса расплава от M во всем интервале исследованных M . Причем, снижение индекса расплава до нуля имеет место при $M \sim 90 000$. Для ПИ в интервале исследованных M сохраняется линейная зависимость индекса расплава от M .

Из рис. 3 следует, что блок-сополимеры с M полистирольного блока 10 000–12 000 и полибутидиенового блока $\sim 60 000$ (что соответствует $[\eta]$ блок-сополимера $\sim 0,6$) имеют индекс расплава в 10–15 раз ниже, чем гомополимеры соответствующего M . Увеличение $[\eta]$ ведет к резкому снижению индекса расплава, причем его зависимость от M имеет нелинейный характер.

Для правильного анализа и оценки полученных результатов рассмотрим предложенную нами модель строения линейных эластомерных полимеров и представления о физической природе переходов [6, 10].

Известно [3], что при образовании упорядоченных состояний отдельные сегменты могут вести себя как самостоятельные структурные элементы наряду с макромолекулами, также являющимися отдельными структурными единицами. Согласно нашей модели, отдельной структурной ячейкой полимеров является НСС, представляющая собой упорядоченное состояние, состоящее из сегментов.

Переходы в полимерах объясняются нами плавлением стеклообразных или кристаллических НСС и микроассоциатов (МАС) различного строения и размеров. МАС формируются из однородных регулярно построенных участков сегментов и входят в состав НСС. Блоки ПБ блок-сополимеров СБС, состоящие из звеньев различной микроструктуры, образуют только стеклообразные НСС, в состав которых входят кристаллические МАС, состоящие из звеньев *цис*-1,4-конфигурации, стеклообразные и кристаллические МАС, состоящие из участков сегментов 1,2-присоединения и *транс*-1,4-конфигурации. Блоки ПС образуют только стеклообразные НСС, в состав которых входят стеклообразные и кристаллические МАС, состоящие из изотактических участков сегментов.

Согласно полученным нами экспериментальным данным, в полистирольных НСС блок-сополимеров имеются переходы при 98, 160 и 235°. Переход при 235° объясняется нами плавлением кристаллических МАС, состоящих из изотактических участков сегментов. Это соответствует температуре плавления изотактического ПС.

Переход при 160° объясняется нами плавлением стеклообразных МАС, состоящих из изотактических участков сегментов, не успевших упаковаться до кристаллического состояния. Эти два перехода взаимосвязаны и появляются совместно.

Наличие различного молекулярного веса ПС, полученных анионной полимеризацией, определенных НСС и разнообразных МАС и обуславливает множественность переходов в них. В качестве примера на рис. 4 приведены данные о переходах в вулканизованном блок-сополимере СБС-26, содержащем 1,5 вес. ч. серы. Переход при 148° объясняется нами плавлением МАС, состоящих из участков сегментов *транс*-1,4-конфигурации и входящих в НСС. Это подтверждается наличием подобного перехода в вулкани-

зованным полибутадиеном каучуке, имеющим ту же микроструктуру цепей, и соответствием этого перехода температуре плавления транс-1,4-ПБ. Переход при 148° не обнаружен нами ни в вулканизированном цис-1,4-ПБ (СКД), ни в ПБ, содержащем 72% звеньев 1,2-присоединения.

Исходя из изложенных представлений, мы предполагаем, что перемещению молекулярных цепей друг относительно друга при приложении сдвиговых напряжений при температуре выше T_c полимера будут препятствовать сопротивление в узлах переплетений свободных участков цепей и наличие твердых упорядоченных стеклообразных или кристаллических

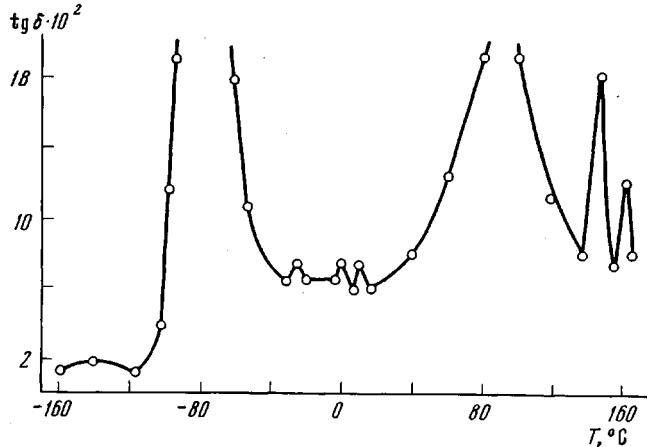


Рис. 4. Зависимость механических потерь ($\text{tg } \delta$) от температуры для вулканизата блок-сополимера СБС-26 с 1,5 вес. ч. серы

МАС, находящихся ниже их T_c или кристаллизации. Эти микроассоциаты могут оказывать препятствия либо как включения в пространственной структуре полимера, либо как физические узлы пространственной сетки, подобные химическим поперечным связям.

Согласно нашим расчетам по данным электронной микроскопии, полистирольные НСС имеют размер $\sim 300\text{--}350 \text{ \AA}$, что соответствует молекулярному весу сегментов, образующих НСС, равному 12 000–15 000.

Размеры сегментов, образующих НСС в ПБ и ПИ, рассчитывали по уравнению Муни – Ривлина

$$\sigma = (2C_1 + 2C_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}),$$

где σ – напряжение, kG/cm^2 ; $2C_1 = \rho \frac{RT}{M_c}$ – константа эластичности; R – га-

зовая постоянная; T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$; λ – степень удлинения; M_c – молекулярный вес участка цепи между двумя соседними поперечными связями; ρ – плотность, g/cm^3 .

Если M_c принять за молекулярный вес полидиеновых блоков, тогда полученные значения напряжения для блок-сополимеров СБС и СИС при различных удлинениях не будут подчиняться уравнению Муни – Ривлина. Например, блок-сополимеры СБС и СИС с содержанием стирола ~ 30 вес. % и M полидиеновых блоков 60 000–80 000 при удлинении 300% имеют напряжение выше 20 kG/cm^2 . Согласно уравнению Муни – Ривлина, при этом молекулярном весе напряжение должно быть всего 1–2 kG/cm^2 . Расхождение между расчетными и фактическими данными объясняется наличием большого числа переплетений полидиеновых цепей между собой, играющих роль лабильных поперечных связей.

Молекулярные веса сегментов, принятые нами как M_c между переплетениями свободных участков цепей, равны для ПБ ~ 2000 , для ПИ $\sim 14 000$.

В соответствии с изложенными представлениями быстрое падение индекса расплава ПС с увеличением M выше 25 000 объясняется следующим образом. С увеличением M каждая молекула ПС участвует в образовании двух и более НСС, что должно вести к резкому нарастанию сопротивления перемещению молекул в узлах переплетений свободных участков цепей. Одновременно с этим, как мы предполагаем, при температуре испытания (190°) в полистирольных НСС еще сохраняются твердые прочные, кристаллические МАС, состоящие из изотактических участков цепей и выполняющие функцию физических узлов пространственной сетки, препятствующих свободному течению полимера. По-видимому, для ПС, имеющего жесткие цепи, даже два-три переплетения каждой молекулярной цепи вызывают резкое возрастание сопротивления перемещению цепей друг относительно друга.

В ПБ при 190° , как это можно предположить из анализа микроструктуры, какие-либо твердые МАС отсутствуют. Поэтому возрастание сопротивления перемещению молекул друг относительно друга может происходить за счет переплетений между свободными участками цепей. При M сегмента 2000 и общем M полибутиданена 60 000 в нем имеется около 30 переплетений. Несмотря на большую гибкость цепей, переплетения оказывают большое сопротивление перемещению и сильно снижают индекс расплава. Иная картина наблюдается у ПИ. Молекулярный вес сегмента ПИ равен 14 000, молекулярные цепи его имеют значительно меньшее количество переплетений, обладают большой гибкостью и поэтому возрастание сопротивления происходит менее резко. Однако уже 9–10 переплетений снижают индекс расплава в 4–5 раз. Еще более резкое снижение индекса расплава наблюдается в блок-сополимерах. Это обусловлено, по нашему мнению, одновременным влиянием переплетений полибутидановых цепей и пространственной сетки, узлами которой являются полистирольные кристаллические МАС, состоящие из изотактических участков цепей. По-видимому, для резкого снижения текучести полимеров достаточно образования пространственной сетки с небольшим количеством физических или химических поперечных связей.

Выводы

1. Исследована морфология пленок трехблочных блок-сополимеров бутидана и стирола с применением в качестве окрашивающего вещества четырехокиси осмия и установлено, что полистирольная и полибутидановая фазы состоят из надсегментальных структур (НСС), являющихся структурными элементами полимеров. Изучено структурообразование в блок-сополимерах путем введения в состав растворителя нерастворителя для полистирольных или полибутидановых блоков. Высказано предположение о механизме образования различных структур.

2. Проведены наблюдения полистирольных и полибутидановых НСС при их растяжении. Установлено, что при обычной температуре полистирольные НСС остаются неизменными, а полибутидановые ориентируются и вытягиваются в направлении растяжения.

3. Исследована зависимость реологических свойств полистирола (ПС), полибутидана (ПБ) и полизопрена (ПИ) от их молекулярного веса M . Показано, что для ПИ при $M = 30\,000–120\,000$ сохраняется линейная зависимость индекса расплава от M . Для ПБ наблюдается нелинейная зависимость, обусловленная малой величиной сегмента и большим числом переплетений цепей, оказывающих сопротивление перемещению молекул друг относительно друга. Для ПС также наблюдается нелинейная зависимость индекса расплава от M . Высказана гипотеза, что резкое снижение индекса расплава ПС определяется наличием переплетений цепей и образованием пространственной сетки, узлами которой являются кристаллические микроассоциаты, состоящие из изотактических участков цепей.

4. Изучена зависимость индекса расплава трехблочных блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола от их характеристической вязкости. Показано, что блок-сополимеры обладают аномально низким значением индекса расплава, что обусловлено одновременным влиянием переплетений в диеновых блоках и пространственной сетки, узлами которой являются твердые кристаллические полистирольные микроассоциаты, образованные изотактическими участками цепей.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Пилянкевич, Практика электронной микроскопии, Машгиз, 1961.
2. Koichi Kato, Polymer Engng and Sci., 7, 38, 1967.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
4. В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 449, 1967.
5. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
6. А. Д. Служин, Высокомолек. соед., A13, 2341, 1971.
7. Н. А. Плата, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 637, 1964.
8. J. Belcher, J. Marker, R. D. Bradford, S. Z. Aggarwal, J. Polymer Sci., C26, 117, 1969.
9. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2121, 1967.
10. А. Д. Служин, Сб. Мономеры и высокомолекулярные соединения, т. 95, вып. 2, Воронеж, 1971; там же, т. 1, вып. 2, 1973.