

УДК 541.64:542.952

О РАЗМЕРЕ КЛЕТКИ ПРИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ  
В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ*П. Ю. Бутягин*

Экспериментальные данные разных авторов по кинетике гибели свободных радикалов проанализированы в соответствии с уравнением скорости диффузионно-контролируемой реакции Уейте и определены постоянные этого уравнения. В твердых полимерах в зависимости от внешних условий коэффициент диффузии, характеризующий миграцию реакционных центров из клетки в клетку, изменяется в пределах  $10^{-21}$ – $10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Эффективный кинетический размер клетки, определяемый как расстояние между радикалами, на котором вероятность рекомбинации значительно больше вероятности того, что они разойдутся без взаимодействия, принимает значения до 80 Å. Время жизни в клетке колеблется от  $10^2$  до  $10^5$  сек. Соотношение между величинами эффективного радиуса клетки и коэффициента диффузии зависит от вкладов различных форм движения (внутримолекулярная подвижность, химическая передача свободной валентности и т. п.) в процесс перемещения реакционных центров. Вывод о том, что эффективный размер клетки может значительно превышать расстояние между соседними цепями, подтверждается анализом литературных данных.

При формально-кинетическом анализе бимолекулярных реакций в конденсированной фазе [1–4] пользуются тремя независимыми параметрами: размером клетки  $r_0$  (или ее объемом  $V^* \sim r_0^3$ ), частотой реакции в клетке  $k_{i,0}$  и эффективным коэффициентом диффузии  $D$ .

При случайному начальному распределении частиц  $A$  и  $B$  и хаотическом движении их по объему твердого тела приближенное уравнение скорости бимолекулярной реакции в приемлемой для практических расчетов форме имеет вид [3]

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_i k_D (1 + \sqrt{\tau/t})}{k_i + k_D (1 + \sqrt{\tau/t})} c_A c_B \quad (1)$$

Здесь  $k_D = 4\pi r_0 D \text{ см}^3/\text{сек}$ ;  $k_i = k_{i,0} V^* \text{ см}^3/\text{сек}$ ,  $t$  – время, сек. и  $\tau = r_0^2 / \pi D$  – время жизни частицы в клетке,  $c$  – концентрация.

В условиях, когда  $k_i/k_D \ll 1$ , ошибка приближенного уравнения (1) по сравнению с точным решением [2] не превышает нескольких процентов.

В том случае, когда частота реакции в клетке мала и  $k_i/k_D \ll 1$ , уравнение (1) принимает форму кинетического закона второго порядка с константой скорости  $k_i = k_{i,0} V^*$ . В другом предельном случае, когда взаимодействие в клетке протекает легко и  $k_i/k_D \gg 1$ , бимолекулярная реакция в принципе не описывается уравнением второго порядка, так как коэффициент пропорциональности в уравнении скорости диффузионно-контролируемой реакции

$$-\frac{dc}{dt} = k_D \left( 1 + \sqrt{\frac{\tau}{t}} \right) c_A c_B \quad (2)$$

зависит от времени и уменьшается в процессе реакции

$$k_{D,t} = \frac{dc}{dt} \frac{1}{c^2} = 4\pi r_0 D + 4\sqrt{\pi r_0^2} \sqrt{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3)$$

Факт отклонения начального участка кинетических кривых от уравнения второго порядка известен давно, однако оценки величин  $r_0$  и  $D$  по уравнению (2) практически не производились. Наиболее удобными системами для расчетов являются реакции гибели свободных радикалов, так как в этом случае можно ожидать, что  $k_i/k_b \gg 1$ . Для расчетов не важно, по какому механизму частицы мигрируют из клетки в клетку (диффузия или химическая передача свободной валентности).

В интегральной форме уравнение (2) имеет вид

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_D (t + 2\sqrt{\pi t}) \quad (4)$$

или

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = 4\pi r_0 D + 4\sqrt{\pi r_0^2} \sqrt{D} \frac{2}{\sqrt{t}} \quad (5)$$

Для расчетов значений  $r_0$  и  $D$  были использованы дифференциальная (3) и интегральная (5) формы уравнения скорости диффузионно-контролируемой реакции. В первом случае на графиках по оси ординат откладывали значения коэффициента  $k_{D,t} = dc/dt \cdot 1/c^2$ , а по оси абсцисс —  $1/\sqrt{t}$  (уравнение (3)), а во втором  $(1/c - 1/c_0)/t$  и  $2/\sqrt{t}$  (уравнение (5)). В обоих случаях отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $4\pi r_0 D$ , а тангенс угла наклона прямой —  $4\sqrt{\pi r_0^2} \sqrt{D}$ .

Результаты расчетов постоянных  $r_0$  и  $D$  по экспериментальным данным различных авторов [5–9] представлены на рис. 1 и в таблице. Данные для анализа были выбраны с учетом основных требований, сформулированных [2, 3] при выходе уравнения (2) (случайное начальное распределение и хаотичность движения частиц в объеме).

Для реакции гибели алкильных радикалов в полистилене (ПЭ) [5] в диапазоне температур 70–110° характерна резко увеличенная (по сравнению с законом второго порядка) начальная скорость реакции, поэтому авторы разделили кинетическую кривую на две части («быстрая» и «медленная» гибель) и каждый из участков характеризовали своей константой скорости. Подобный подход сравнительно широко распространен в литературе. Как видно, каждая кривая рис. 1, а–в описывается единым кинетическим законом и деление ее на два участка неправомерно.

Кинетику гибели перекисных радикалов в полипропилене (ПП) изменили при 0 и 19° [6]. Во всем исследованном диапазоне концентраций кинетические кривые спрямляются в координатах  $k_{D,t}; 1/\sqrt{t}$  (рис. 1, д–з).

Гибель перекисных радикалов в полиметилметакрилате (ПММА) [7] является хорошим примером «химической» миграции свободной валентности (перемещение радикальных центров в твердом полимере в результате чередования реакций  $R^\cdot + O_2$  и  $ROO^\cdot + HR$ ). Гибель протекает с измеримой скоростью при температурах ниже комнатной. Как и ранее, по положению прямых на рис. 1, и–к были определены значения постоянных  $r_0$  и  $D$ .

На рис. 1, л–о показаны результаты анализа данных по кинетике гибели концевых алкильных радикалов в ПММА [8]. При температуре 55° угол наклона прямой близок к нулю. В этих условиях раздельная оценка величин  $r_0$  и  $D$ , конечно, сомнительна. Как следует из уравнения (2), при больших  $t$  (по сравнению с  $\tau$ ) уравнение диффузионно-контролируемой реакции неотличимо от кинетического закона второго порядка.

Значения параметров  $D$ ,  $r_0$  и  $\tau$  в реакциях гибели радикалов

| Обозна-<br>чение  | Метод<br>инициирова-<br>ния | $T, ^\circ\text{C}$ | $C_0 \cdot 10^{-17},$<br>$1/\text{см}^3$ | $k_D \cdot 10^{11}$ | $k_D \sqrt{\tau} \cdot 10^{11}$ | $D_i \cdot 10^{16},$<br>$\text{см}^2/\text{сек}$ | $r_0, \text{А}$ | $l, \text{А}$ | $\tau, \text{сек}$ | Примечание  |
|---|-----------------------------|---------------------|--|---------------------|---------------------------------|--|-----------------|---------------|--------------------|-------------|
| Полиэтилен, аллильные радикалы, рис. 3 [5]  |                             |                     |  |                     |                                 |  |                 |               |                    |             |
| <i>a</i>  | γ-Облучение                 | 90                  | 50 *                                     | 0,015               | 0,052                           | 0,02   | 50              | 60            | $3 \cdot 10^4$     | В азоте     |
| <i>b</i>  | 28,5 $M\text{рад}$          | 90                  | 50 *                                     | 0,045               | 0,058                           | 0,10   | 35              | 60            | $4 \cdot 10^3$     | На воздухе  |
| <i>c</i>  |                             | 90                  | 50 *                                     | 0,17                | 0,030                           | 0,90   | 15              | 60            | $2 \cdot 10^2$     | В кислороде |
| <i>d</i>  | 0,06 $M\text{рад}$          | 70                  | 3 *                                      | 1,9                 | 0,63                            | 1  | 65              | 150           | $1 \cdot 10^2$     | В азоте     |
| Полипропилен, перекисные радикалы [6]   |                             |                     |  |                     |                                 |  |                 |               |                    |             |
| <i>e</i>  | Механиче-<br>ский           | 0                   | 10                                       | 0,05                | 0,09                            | 0,05   | 75              | 100           | $3 \cdot 10^4$     | На воздухе  |
| <i>f</i>  |                             | 0                   | 20                                       | 0,06                | 0,08                            | 0,07   | 65              | 80            | $2 \cdot 10^4$     |             |
| <i>g</i>  |                             | 19                  | 30                                       | 0,90                | 0,41                            | 0,9  | 75              | 100           | $2 \cdot 10^3$     |             |
| <i>h</i>  |                             | 19                  | 20                                       | 0,85                | 0,43                            | 0,8  | 80              | 80            | $3 \cdot 10^3$     |             |
| Полиметилметакрилат, перекисные радикалы [7]  |                             |                     |  |                     |                                 |  |                 |               |                    |             |
| <i>i</i>  | Механиче-<br>ский           | -22                 | 30                                       | 0,02                | 0,041                           | 0,03   | 60              | 70            | $4 \cdot 10^4$     | В кислороде |
| <i>j</i>  |                             | 0                   | 40                                       | 0,32                | 0,16                            | 0,5  | 55              | 65            | $2 \cdot 10^3$     |             |
| Полиметилметакрилат, алкильные радикалы [8]   |                             |                     |  |                     |                                 |  |                 |               |                    |             |
| <i>k</i>  | γ-Облучение                 | 28                  | 3  | 0,0016              | 0,010                           | 0,002  | 55              | 150           | $4 \cdot 10^6$     |             |
| <i>l</i>  |                             | 38                  | 3  | 0,023               | 0,040                           | 0,03   | 55              | 150           | $3 \cdot 10^4$     |             |
| <i>m</i>  |                             | 45                  | 3  | 0,08                | 0,017                           | 0,3  | 20              | 150           | $4 \cdot 10^2$     |             |
| <i>n</i>  |                             | 55                  | 3  | 0,42                | 0,030                           | 0,2  | 15              | 150           | 45                 |             |
| Вулканизат бутадиенового каучука; 2,2 и $4,7 \cdot 10^{20}$ сшивок/ $\text{см}^3$ [9] |                             |                     |  |                     |                                 |  |                 |               |                    |             |
| <i>p</i>  | γ-Облучение                 | 92                  | 10 *                                     | <1                  | 4,5                             | -  | -               | -             | $>10^6$            |             |
| <i>q</i>  |                             | 80                  | 10 *                                     | <1                  | 3                               | -  | -               | -             | $>10^6$            |             |
| <i>r</i>  | 25 $M\text{рад}$            | 70                  | 10 *                                     | <10                 | 2                               | -  | -               | -             | $>10^6$            |             |
| <i>s</i>  |                             | 60                  | 10 *                                     | <10                 | 1                               | -  | -               | -             | $>10^6$            |             |
| <i>t</i>  |                             | 50                  | 10 *                                     | <10                 | 0,2                             | -  | -               | -             | $>10^5$            |             |

\* Значение ориентировочное, так как истинная концентрация радикалов авторами работы не указана.

В работе [9] измеряли кинетику гибели радикалов в термовулканизатах натрийбутадиенового каучука, характеризующихся различной густотой сетки. В диапазоне температур 50–92° скорость гибели радикалов в образцах с плотностью сетки  $2,2 \cdot 10^{20}$  и  $4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  практически одинакова. На всех графиках (рис. 1,  $n-y$ ) прямые пересекают ось ординат вблизи 0; величиной, характеризующей скорость реакции, является постоянная  $k_D \sqrt{\tau}$ . В данном случае продолжительность наблюдений  $t$  значительно меньше  $\tau$  и так же, как при  $t \gg \tau$ , раздельно определить  $r_0$  и  $D$  невозможно.

Рассмотренных примеров вполне достаточно для того, чтобы подтвердить применимость уравнения диффузионно-контролируемой реакции для описания кинетических кривых на всем их протяжении, включая «быстрый» начальный участок.

В таблице приведены значения  $r_0$ ,  $D$  и  $\tau$  для рассмотренных выше реакций. Оценки величины  $r_0$  были возможны в системах, где наблюдалось заметное отклонение начального участка кинетических кривых от закона реакции второго порядка, т. е. в условиях, когда  $t$  соизмеримо с  $\tau$ . Как правило, размер клетки значительно превышает межцепное расстояние и достигает нескольких десятков ангстремов. Рядом со значениями  $r_0$  в таблице указано среднее расстояние между частицами, которое оценено по простой формуле  $l = c_0^{-1/3}$ .

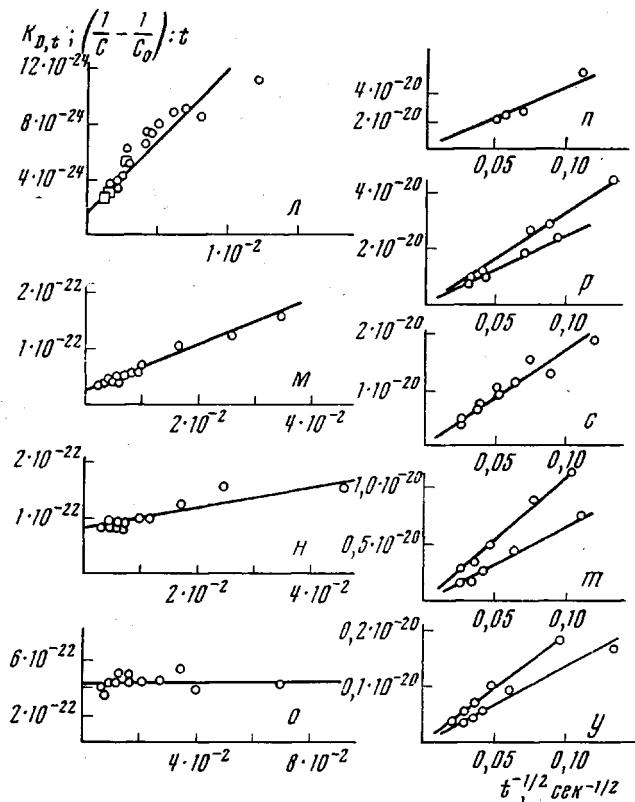
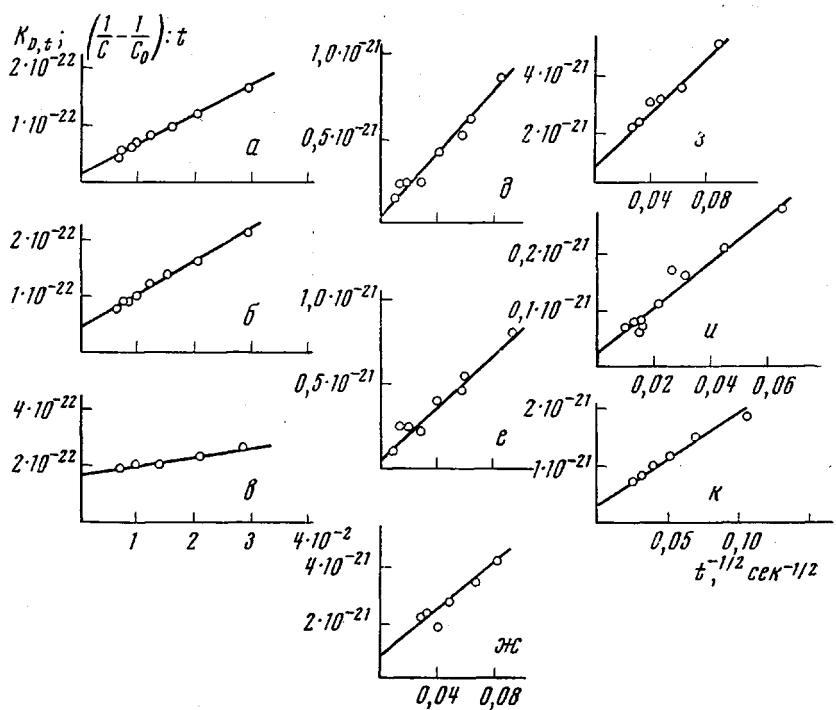


Рис. 1. Кинетика гибели свободных радикалов в ПЭ (a – e), ПП (з – я), ПММА (и – о) и термовулканизатах каучука (н – у). Буквенные обозначения графиков соответствуют обозначениям образцов в таблице

Уравнение скорости диффузионно-контролируемой реакции (2), на основании которого рассчитаны значения  $r_0$ , справедливо для предельного случая, когда  $k_i \gg k_{D,i}$ . В этом условии содержится кинетическое определение величины  $r_0$ : эффективный кинетический радиус клетки соответствует расстоянию между реагирующими частицами, на котором вероятность взаимодействия между ними превышает вероятность того, что они разойдутся, не прореагировав друг с другом. Следовательно, кинетический размер клетки не нужно отождествлять с такими параметрами, как размер элементарной ячейки кристалла или расстояние между соседними цепями в полимере.

Эффективный кинетический размер клетки нельзя рассматривать как определенную физическую постоянную, характерную для данного полимера такого типа, как, например, сечение соударений для молекул в газовой фазе. В полимерах реакционные центры участвуют в различных, часто взаимосвязанных формах движения. Соотношение между эффективным размером клетки и коэффициентом диффузии зависит от вкладов различных форм движения в процесс перемещения свободной валентности. Это может быть соотношение между интенсивностью движения атомов цепи относительно оси сегмента и подвижностью сегментов. В других случаях величина  $r_0$  определяется соотношением между внутримолекулярной подвижностью и частотой химической реакции передачи свободной валентности и т. п.

Кинетический радиус клетки не всегда остается постоянным для данного полимера даже при одной и той же температуре. Изменение размера клетки при изменении механизма и скорости миграции свободной валентности четко видно на примере ПЭ. В инертной атмосфере при 90° механизм миграции диффузионный, а в атмосфере кислорода свободная валентность перемещается в результате чередования реакций  $R^\cdot + O_2$  и  $ROO^\cdot + HR$ . Скорость химической передачи свободной валентности почти на два порядка больше скорости диффузии (таблица (а – в)). Увеличение скорости миграции в присутствии кислорода сопровождается сокращением кинетического радиуса клетки с 50 до 15 Å.

Так как движение реакционных центров в пределах объема клетки происходит с конечной скоростью, то уменьшение кинетического размера клетки при увеличении скорости миграции должно быть достаточно общей тенденцией. Максимальный размер клетки реализуется только в условиях предельно заторможенной миграции.

Прямых данных для анализа зависимости размера клетки от температуры пока очень мало. На рис. 2 результаты расчетов значений  $r_0$  и  $D$  при различных температурах в ПММА представлены в виде зависимости  $r_0(\lg D)$ . Как видно, в области температур, где скорость миграции становится измеримой величиной ( $D > 10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$ ), с ростом коэффициента диффузии эффективный радиус клетки снижается от 40–50 Å ( $D \leq 10^{-18} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) до 15–20 Å ( $D \geq 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ ). Совпадение зависимостей  $r_0(\lg D)$  для ПММА и ПЭ, по-видимому, случайное. В этой области сказывается тенденция к сокращению кинетического радиуса клетки в результате сильного увеличения скорости миграции с ростом температуры. Энергия активации миграции больше энергии активации сравнительно простых форм движения внутри клетки, и поэтому при повышении температуры увеличивается относительный вклад миграции в процесс перемещения реакционных центров.

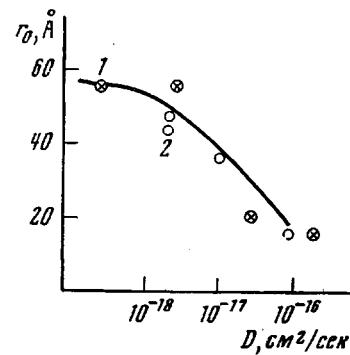


Рис. 2. Взаимосвязь между размером клетки и коэффициентом диффузии в ПММА (1) (изменения температуры) и полистироле (2) при изменении природы среды

При  $D \geq 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $r_0 \leq 20 \text{ \AA}$  время жизни частицы в клетке  $\tau \leq 10^2$  сек. Следовательно, по мере повышения температуры протяженность начального участка кинетической кривой, на котором ярче всего проявляется эффект клетки, резко сокращается. В этих условиях, когда с самого начала процесс характеризуется уравнением реакции второго порядка, раздельная оценка величин  $r_0$  и  $D$  практически невозможна.

В области низких температур, когда миграция (диффузия или химическая передача свободной валентности) «заморожена» ( $D < 10^{-21} \text{ см}^2/\text{сек}$ ), размер клетки должен увеличиваться при повышении температуры. Расчеты значений  $r_0$  по уравнению Уейта в этих условиях также затруднены,

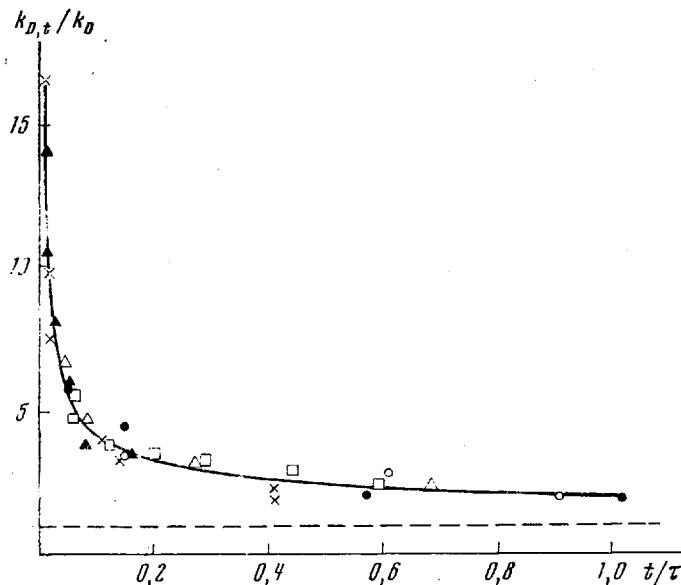


Рис. 3. Начальный участок кривой скорости гибели радикалов в безразмерных координатах  $k_{D,t}/k_D, t/\tau$ . Различные обозначения точек соответствуют данным для ПММА и вулканизированных бутадиенового каучука (см. табл.)

так как кинетические кривые имеют так называемый «ступенчатый» характер; реакция не идет до конца и предельно достижимая глубина превращения зависит от температуры. Это явление объясняют неоднородностью распределения реакционных центров по объему, преимущественной гибелю радикалов в определенных структурных областях полимера (например, в аморфных прослойках) и др. причинами [10, 11].

При низких температурах наиболее резко проявляется специфика методов инициирования реакционных центров (радиолиз, облучение УФ-светом, механическое разрушение, химические агенты и др.). Так, например, при  $\gamma$ - и УФ-облучении полимеров образуются радикалы в «парах» [12]. В ПЭ расстояние между радикалами в «паре» равно  $5,3 \text{ \AA}$  [13], что совпадает с расстоянием между соседними цепями. «Пары» устойчивы при температурах ниже  $120^\circ \text{ К}$ . В интервале температур  $120\text{--}190^\circ \text{ К}$  большинство радикалов в «парах» гибнет [13]. Одновременно гибнет и заметная часть (20–80%) индивидуальных радикалов [14]. Вблизи  $120$  и  $190^\circ \text{ К}$  регистрируются также вспышки радиотермолюминесценции, вызванные рекомбинацией зарядов, стабилизированных на радикальных центрах [15, 16].

В ПЭ температуре  $120^\circ \text{ К}$  соответствует  $\delta$ -переход, а  $190^\circ \text{ К}$  –  $\gamma$ -переход. С позиций клеточной модели в точках  $\delta$ - и  $\gamma$ -переходов, когда размноживаются новые формы движения атомов цепи, но миграция на боль-

шие расстояния остается заторможенной, размер клетки скачкообразно увеличивается, что приводит к рекомбинации радикалов, расположенных близко друг к другу. Выше 190° К радиус клетки, по-видимому, заметно превышает межцепное расстояние.

К сожалению, резонансные методы (диэлектрические и механические потери, ЯМР и др.) исследования структурных переходов дают сведения главным образом о частотах различных форм движения [17], а экспериментальные данные об амплитудах смещения участков цепей практически отсутствуют. Согласно модели Шотки, объясняющей низкотемпературный структурный переход коллективным движением атомов цепи типа «коленчатый вал», размер клетки должен заметно превышать межцепное расстояние. Можно предполагать, что при размораживании других, более сложных низкочастотных форм движения возможно дальнейшее увеличение амплитуды смещения.

Как видно из таблицы, в «средней» области температур коэффициент диффузии мал, а размер клетки велик, и скорость диффузионно-контролируемой реакции определяется взаимодействием реакционных центров в пределах небольшого объема полимера, захватывающего лишь несколько соседних клеток. Начальный участок кривой скорости гибели радикалов в таких системах показан на рис. 3 в безразмерных координатах  $k_D, /k_D, t/t$ ; пунктирная прямая соответствует кинетическому закону второго порядка. Сплошная кривая построена по уравнению (2). Все точки расположены около теоретической кривой без значительных систематических отклонений. При малых  $t/t$  коэффициент  $k_D, t$ , характеризующий скорость реакции в момент времени  $t$ , в 10–15 раз превышает предельное (при больших  $t$ ) значение константы скорости второго порядка  $k_D = 4\pi r_0 D$  (пунктирная линия). В этой области должна находиться граница применимости уравнения (2): при сильном увеличении коэффициента  $k_D, t$  условие  $k_D/k_D, t \gg 1$  будет нарушено и вместо предельного уравнения (2) для расчетов необходимо пользоваться полным уравнением (1).

Предположение о том, что эффективный размер клетки может заметно превышать расстояние между соседними цепями, помимо анализа кинетики гибели радикалов в полимерах подтверждается и другими данными. Так, например, во многих полимерах реакция межмолекулярной передачи свободной валентности сопровождается уменьшением суммарной концентрации радикалов. Падение концентрации радикалов было замечено в ПЭ при превращении концевых радикалов в «серединные» [18] и «серединные» в аллильные [19], а в других полимерах — при взаимодействии перекисных радикалов с соседними цепями [7]. С позиций клеточной модели однократная передача атома водорода является простейшим примером элементарного акта перехода свободной валентности из клетки в клетку [20]. Доля радикалов, погибших при однократной передаче свободной валентности, может достигать 30–70% [7], что возможно только в том случае, когда размер клетки соизмерим со средним расстоянием между радикалами.

Сравнительно малую длину цепи окисления полимеров при низких температурах также можно объяснить, исходя из представлений о больших (по сравнению с межцепным расстоянием) значениях эффективного кинетического размера клетки. По данным различных авторов [21], длина цепи при средних расстояниях между радикалами ~100–150 Å составляет максимум 10–12 звеньев. Следовательно, за каждый акт продолжения цепи свободная валентность перемещается на десятки ангстремов. Размер клетки, вычисленный на основании результатов измерений расхода кислорода при окислении ПП при 50°, равен 35 Å [22]. Другие примеры оценки величин  $r_0$  и  $s$  при анализе кинетики миграции свободной валентности по химическому механизму разобраны в [20].

В конце следует отметить, что количественные расчеты величины эффективного кинетического размера клетки по уравнению Уейта (1) нель-

зя считать абсолютно строгими и корректными. Неточность оценок связана с характером предположений, сделанных при выводе основного уравнения и прежде всего с некоторой неопределенностью величины  $\Delta r$  [2].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frank, E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc., **70**, 120, 1934.
2. T. R. Waite, Phys. Rev., **107**, 463, 1957.
3. T. R. Waite, J. Chem. Phys., **28**, 103, 1958.
4. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **8**, 245, 1967.
5. J. Auerbach, L. H. Sanders, Polymer, **10**, 579, 1969.
6. В. А. Радциг, Диссертация, 1967.
7. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Высокомолек. соед., **A10**, 2265, 1968.
8. N. Ohnishi, I. Nita, J. Polymer Sci., **38**, 451, 1959.
9. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, В. Ф. Черткова, Высокомолек. соед., **6**, 241, 1964.
10. В. К. Ермоляев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **3**, 58, 1962.
11. В. К. Ермоляев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **3**, 314, 1962.
12. M. Iwasaki, T. Shikawa, T. Ohmori, J. Chem. Phys., **50**, 1984, 1969.
13. T. Fujimura, N. Hayakawa, N. Tamura, Препринты конференции «Химические превращения в полимерах», Братислава, 1971.
14. S. Naga, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1435, 1968.
15. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **5**, 268, 1964.
16. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, Химия высоких энергий, **5**, 416, 1971.
17. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
18. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед. **A9**, 2549, 1967.
19. D. C. Waterman, M. Doile, J. Phys. Chem., **74**, 1913, 1970.
20. П. Ю. Бутягин, Pure Appl. Chem., **30**, 57, 1972.
21. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, **38**, 593, 1969.
22. P. Neudorf, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **224**, 132, 1968.