

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 12

УДК 541.64:542.952

### ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ МАКРОРАДИКАЛОВ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

*A. Ю. Шаулов, А. Б. Шапиро, А. Г. Склярова,  
А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев*

Изучена зависимость констант скоростей спинового обмена  $k_e$  и коэффициентов диффузии  $D$  полимерных стабильных радикалов производных полиэтиленоксида (среднечисленная степень полимеризации  $\bar{P}=25, 47$  и  $140$ ) и полидиметилсилоксана ( $\bar{P}=15, 29$  и  $97$ ) от длины цепи полимера в различных растворителях. Полученные результаты сопоставлены с константами скоростей реакций диффузационного квадратичного обрыва  $k_0$  макрорадикалов различной длины. Зависимость  $k_e$  и  $k_0$  от длины цепи подчиняется единой закономерности. Показано, что для макрорадикалов в интервале  $\bar{P}=15-10^5$  реакции обрыва лимитируются в основном подвижностью активного центра, которая определяется диффузией всей макромолекулы. Диффузионная константа скорости обрыва описывается уравнением Смолуховского, в котором в качестве эффективного радиуса взаимодействия используется радиус активного центра. Предложена модель квадратичной гибели макрорадикалов — модель «свободно проникающих клубков», для которой справедлива закономерность  $k \sim \bar{P}^{-0.9 \pm 0.1}$  (для хороших растворителей). Сделан вывод о независимости реакционной способности активного центра в реакциях рекомбинации от длины цепи радикала при  $P > 15$ . Обменные электронные взаимодействия в radicalной паре одинаково эффективно приводят к уширению линий ЭПР и к рекомбинации.

Константы скорости обрыва  $k_0$  полимерных радикалов зависят от ряда факторов, таких как вязкость среды [1—8], жесткость цепи [6, 9, 10], взаимодействие растворителя и полимера [8] и т. д. В ряде работ на некоторых примерах показан диффузионный характер квадратичной гибели макрорадикалов [2—5].

Обычно принимается, что энергия активации реакции обрыва ниже или близка к энергии активации вязкости растворителя [11, 12].

Существует ряд моделей, которые приводят к различной зависимости константы скорости рекомбинации  $k_0$ , лимитируемой диффузией, от степени полимеризации макрорадикалов  $P$ . Эти зависимости обычно имеют вид

$$k_0 = A \cdot P^n, \quad (1)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности;  $n$  — показатель степени, равный нулю [13],  $-0.5$  [7, 8, 13],  $-1.5$  [13]. Кроме того, по мнению некоторых авторов,  $n$  зависит от  $P$  [6, 7].

Имеющиеся экспериментальные данные по зависимости  $k_0$  от  $P$  противоречивы. Так при исследовании  $k_0$  макрорадикалов полиэтиленоксида (ПЭО) в интервале  $\bar{P}=2-3000$ , получено  $n=-0.53$  (при  $\bar{P} \leq 100$ ), причем  $n$  уменьшается с увеличением длины цепи [14].

Тенденция к увеличению  $k_0$  полиметилметакрилата (ПММА), измеренной методом светорассеяния, с ростом длины макрорадикала ( $\bar{P}=(3-5) \cdot 10^4$ ) отмечена в работе [15] при сопоставлении этой величины с усредненными литературными данными.

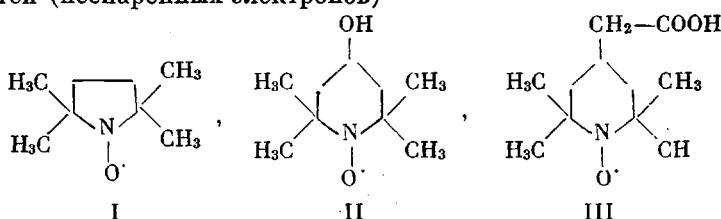
При исследовании полимеризации винилацетата было показано, что увеличение длины цепи вдвое уменьшает  $k_0$  на ~20% [16]. Вывод об уменьшении  $k_0$  при увеличении  $\bar{P}$  сделан при изучении низкотемпературной полимеризации ММА [17]. Однако эти выводы не были подтверждены при полимеризации стирола ( $\bar{P}=10-10^4$ ) в [18] и ММА в [19]. В последней работе приводится утверждение, что увеличение длины цепи в два раза от  $\bar{P}=1963$  не изменяет  $k_0$  в пределах ~10%.

Авторы работы [20] отмечают сильное уменьшение  $k_0$  с увеличением  $\bar{P}$  для полиметилакрилата (ПМА), полистирола (ПС), поливинилацетата (ПВА), ПММА.

Таким образом, малочисленность и противоречивость экспериментальных данных не дает возможности сделать однозначный вывод о зависимости  $k_0$  от  $\bar{P}$ .

В настоящей работе представлены результаты по моделированию квадратичной гибели полимерных радикалов с различной длиной цепи при помощи спинового обмена (метод парамагнитного зонда).

Для этого на концы полимерной цепи химически присоединили стабильные нитроксильные радикалы I—III с сохранением их свободных валентностей (неспаренных электронов)



Исследование межмолекулярного обменного взаимодействия в растворах позволяет определить константу скорости встреч парамагнитных центров. Определяемая таким образом константа обмена моделирует диффузионную константу рекомбинации полимерных радикалов и должна зависеть от длины и жесткости полимерной цепи, а также свойств среды и взаимодействия полимера и растворителя.

Исследованные в настоящей работе полимеры представляли собой стабильные макрорадикалы линейного строения с различной степенью полимеризации на основе полидиметилсилоxана (ПДМС) ( $\bar{P}=15, 29, 97$ ) и ПЭО ( $\bar{P}=25, 47, 140$ ).

Кремнийорганические бирадикалы были получены конденсацией дихлорсилоxанов с 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксилом в абсолютном бензole в присутствии триэтиламина. Парамагнитные эфиры гликолей получали конденсацией хлорангидридов 2,2,5,5-тетраметил-3-карбоксицирролин-1-оксила и 2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидилуксусной кислоты с полигликолями в присутствии абсолютного пиридина в смеси хлороформ — бензол (1 : 2) [21]. Очистку бирадикалов осуществляли методом хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (молекулярный вес не более 1000) и на сепадексе LH-20 (молекулярный вес более 1000).

Константы скорости спинового обмена  $k_e$  определяли по концентрационному уширению спектров ЭПР  $\delta H_e$  в области обменного уширения по уравнению

$$\delta H_e = p \cdot k_e [\text{R}] \quad (2)$$

$$k_e = 16\pi \cdot r_{\text{eff}} \cdot D, \quad (3)$$

где  $r_{\text{eff}}$  — эффективный радиус обменного взаимодействия;  $D$  — коэффициент диффузии парамагнитного центра;  $[\text{R}]$  — концентрация парамагнитных частиц;  $p=2/3$  — вероятность обмена при встрече парамагнитных фрагментов.

Для одних и тех же радикалов в различных растворителях значения  $k_e$  отличаются таким образом, что отношение констант близко к величине, обратной отношению вязкостей этих растворителей. Для полимеров ПЭО

и ПДМС, обладающих близкой степенью полимеризации, константы обмена также близки, т. е. природа используемых полимеров слабо влияет на  $k_e$ .

Рассматривая обрыв как диффузионный процесс, состоящий из двух стадий — диффузии полимера в растворе и диффузии полимерных клубков друг в друге, можно, измерив коэффициент диффузии полимера в растворе, разделить эти два процесса. В случае, если лимитирующей является первая стадия, то отношение  $k_e/D$  при использовании уравнения Смолуховского должно дать величину радиуса активного центра, близкого к размерам концевой группы, в противном случае  $k_e/D$  должно быть меньше.

Коэффициенты диффузии полимерных радикалов в растворе (стирол, 25°) были измерены капиллярным методом [22, 23] по изменению интенсивности сигнала ЭПР во времени.

На основании измеренных констант обмена и коэффициентов диффузии по уравнению (3) был рассчитан эффективный радиус взаимодействия активных центров. Оказалось, что  $r_{\text{эфф}} = 1,7 - 4,6 \text{ \AA}$  и близок к  $r_{\text{эфф}}$  для мономерного радикала (1,2 Å); при расчете же  $r_{\text{эфф}}$  с использованием известных коэффициентов диффузии парафинов с  $\bar{P} = 15,29$  [24] получены значения  $r_{\text{эфф}} = 1,3 (\bar{P} = 15)$  и  $1,2 \text{ \AA} (\bar{P} = 29)$ . Отсюда можно сделать вывод, что увеличение длины цепи до  $\bar{P} = 140$  не приводит к существенному увеличению диффузионных затруднений при взаимодействии активных центров, т. е. полимерный клубок не препятствует подходу активных центров друг к другу. Кроме того, это означает, что  $k_e$  определяется подвижностью активного центра, которая лимитируется диффузией всей макромолекулы.

Исследуемые полимерные радикалы обладают небольшими длинами цепей, поэтому интересно было проследить как меняется  $r_{\text{эфф}}$  при больших  $P$ . Для этого были собраны литературные данные по кинетическим константам скорости обрыва и длинам цепей различных полимеров.

Ниже приведены кинетические характеристики процесса гибели макрорадикалов, на основании которых предлагается общая закономерность изменения диффузионной константы скорости обрыва радикальной полимеризации с изменением длины цепи. При описании основное внимание уделяется доказательству диффузионного контроля процесса обрыва и выяснению механизма обрыва (рекомбинация, диспропорционирование, передача цепи на мономер).

К сожалению, как правило, в работах по измерению констант обрыва не приводятся данные по вязкости реакционной смеси. Расчет вязкости раствора проводили по данным работ [25, 26].

**Полиакрилонитрил.** Вывод о том, что для ПАН  $E_0 \approx 0$ , сделан в работе [27]. Другие данные об энергии активации обрыва ПАН в литературе отсутствуют. Реакция обрыва происходит по механизму рекомбинации макрорадикалов ([28—30], стр. 34).

Величина константы скорости передачи цепи на мономер  $k_n^{25^\circ} = -1 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль \cdot сек}$  [31];  $k_n^{50^\circ} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль \cdot сек}$  на ДМФА (гомогенная полимеризация АН проводится в ДМФА) [30, стр. 35, 32].

Нами использовалась величина  $k_0$ , рассчитанная в [1, стр. 125] по средней величине  $(k_p/k_0)^{1/2} \Big|_{20^\circ} = 0,03$  из данных, полученных рядом авторов, а также  $(k_p/k_0) \Big|_{20^\circ} = 1,9 \cdot 10^{-6}$ , которая измерена наиболее точным методом — кратковременного освещения [1].

**Полиметилметакрилат.** Диффузионный контроль реакции обрыва для этого полимера показан по антибатному изменению константы скорости обрыва и вязкости среды на начальной стадии полимеризации [3]. Из анализа литературных данных в [1, стр. 119] сделан вывод, что  $E_0 = -1 \text{ ккал/моль}$ .

Реакция обрыва происходит при рекомбинации микрорадикалов при температуре ниже 60° [33, 34]. Для определения зависимости  $k_0 = f(\bar{P})$  были использованы результаты работ [20, 35, 36].

**Полистирол.** Анализ данных различных авторов показывает, что энергия активации обрыва цепи радикалов ПС того же порядка, что и энергия

активации вязкости растворителя ( $0\text{--}3$  ккал/моль) [1] (стр. 115). Гибель макрорадикалов происходит по рекомбинационному механизму [37];  $k_{\text{n}}^{50^\circ}$  низка и составляет  $6 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек [18].

Ввиду того, что наблюдается кажущийся разброс в приведенных различными авторами величинах  $k_p/k_0$  [1, стр. 115], при построении зависимости  $k_0=f(P)$  были использованы как данные из работ с крайними значениями  $k_p/k_0$  ( $0,54\text{--}1,89 \cdot 10^{-6}$  [35] и  $6,7 \cdot 10^{-6}$  [38], так и данные из [20]. Анализ результатов работ [20, 35, 39] показывает, что разброс в  $k_p/k_0$  определяется различной длиной полимерных радикалов, образовавшихся в процессе эксперимента. Интересно отметить, что, сравнивая значения  $k_p/k_0$  для стирола, ММА, винилацетата, полученные вискозиметрическим методом ( $(k_p/k_0)_v$ ) и методом вращающегося диска ( $(k_p/k_0)_{\text{в.д.}}$ ) [1], можно видеть, что  $(k_p/k_0)_v > (k_p/k_0)_{\text{в.д.}}$ .

**Поливинилацетат.** Рядом экспериментальных работ показано, что энергия активации обрыва цепи радикалов ПВА близка к нулю [39–41]. Однако в работе [42] приведена величина  $E_0=5,2$  ккал/моль. Длина цепи полимерных радикалов определяется реакцией передачи цепи на мономер ( $k_{\text{n}}^{50^\circ}=2 \cdot 10^{-3}$  л/моль·сек [42]). Обрыв происходит путем диспропорционирования.

**Поливинилцирролидон (ПВП).** Энергия активации реакции обрыва ( $1,6$  ккал/моль) [43] ниже энергии активации вязкости мономера, что указывает на диффузионный характер процесса. Данные о механизме гибели радикалов ПВП в литературе отсутствуют. Расчет  $\bar{P}$  был проведен нами в предположении, что  $k_{\text{n}}$  мала.

**Полиакриламид (ПАА).** Диффузионный контроль реакции обрыва показан по изменению  $k_0$  при изменении вязкости раствора на начальных стадиях полимеризации [2].

Механизм реакции обрыва цепи — рекомбинация радикалов [44];  $k_{\text{n}}=-2,2 \cdot 10^{-1}$  л/моль·сек [45], однако в работе [42] приводится утверждение, что  $k_{\text{n}}$  очень мала. Расчет  $\bar{P}$  проведен нами по данным работы [46], в которой приведена  $k_0$ .

**Полиметилакрилат.** Вывод о том, что  $E_0$  радикалов этого полимера мала, сделан в работе [47], на основании независимости времени жизни полимерных радикалов от температуры ( $26,5$  и  $50^\circ$ , растворитель — этилацетат) при постоянной скорости иницирования.

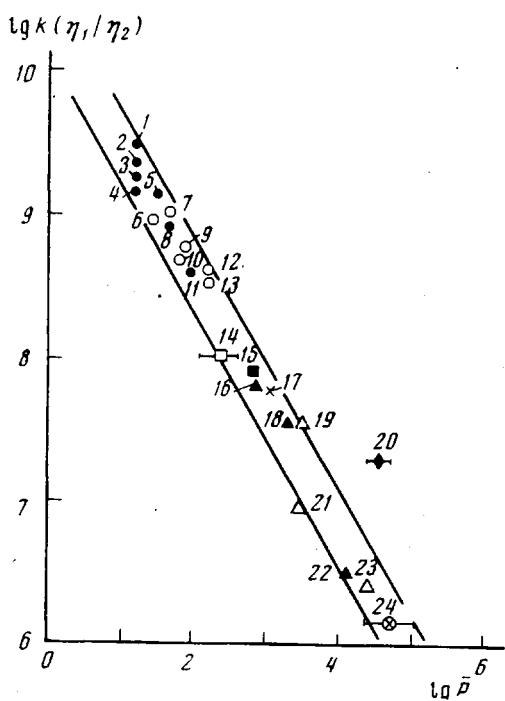
В работе [20] отмечен гель-эффект на начальной стадии полимеризации и измерена  $E_0=5$  ккал/моль; по-видимому, этот результат нельзя отнести к гомогенной полимеризации. Гибель полимерных радикалов происходит по механизму диспропорционирования [44]. Авторами работы [47] рассчитана также  $k_0$  при рекомбинации радикалов. При расчете  $P_{\text{рек}}$  введена поправка  $-P_{\text{рек}}=1,31P_{\text{диспр.}}$ .

Отметим, что полимеризация метилакрилата характеризуется двумя особенностями: большой скоростью и образованием длинных цепей. Последняя особенность, по-видимому, обусловливает очень низкую константу скорости обрыва.

Возможно, что энергия активации вязкости раствора близка к энергии активации реакции диспропорционирования, в противном случае,  $k_0$  этого полимера несколько занижена.

Отсутствие данных по вязкости среды при полимеризации винилхлорида в ТГФ [45] не позволяет привести  $k_0$  к вязкости стирола. Отметим, что  $k_0$  этого полимера очень высока, что может объясняться малой величиной вязкости реакционной смеси.

**Расчеты коэффициентов диффузии  $D$  полимерных радикалов.** Ввиду того, что в литературе отсутствуют данные по коэффициентам диффузии ПАН, ПВА, ПАА, ПМА, при расчете  $D$  использовали данные для ПММА, близкого по строению к данным полимерам [48]. Коэффициент диффузии ПВП рассчитывали по зависимости  $D$  от молекулярного веса для ПС [49]. Сравнение коэффициентов диффузии различных полимеров одного моле-



Зависимость  $\lg k_e(\eta_1/\eta_2)$  (1–13) и  $\lg k_0(\eta_1/\eta_2)$  (14–24) от  $\lg \bar{P}$  для ПДМС (1–5, 8, 11); ПЭО (6, 7, 9, 10, 12, 13); ПАН (14); ПВП (15); ПС (16, 18, 22); ПВА (17); ПММА (19, 21, 23); ПАА (20) и ПМА (24)

$r_{\phi}=1,2 \text{ \AA}$  для мономерного радикала (расчет проводили на основании значений  $D$  макрорадикалов, длина которых в случае рекомбинации в среднем в два раза меньше длины «мертвого» полимера).

Это означает, что для макромолекул, длина цепи которых изменяется в очень широких интервалах,  $r_{\phi}$  изменяется мало, т. е. экранирования активного центра полимерными звеньями не происходит. Кроме того, это означает, что макрорадикалы свободно диффундируют друг в друга, и скорость обрыва цепи лимитируется, в основном, подвижностью активного центра, которая определяется коэффициентом диффузии макромолекулы; диффузионная константа обрыва описывается уравнением Смолуховского (модель «свободно проникающих клубков»).

Этот вывод представляется не слишком удивительным, так как полимерный клубок является разбавленным раствором (в объеме клубка содержится 2–5% полимера) и при встрече двух макрорадикалов влияние полимерных цепей на сегментальную подвижность в «хорошем» растворителе будет незначительным по сравнению с влиянием растворителя.

На рисунке приведена зависимость констант обмена (для стабильных радикалов  $\bar{P} \leq 140$ ) и констант скорости обрыва полимерных макрорадикалов от степени полимеризации. Видно, что имеет место единая закономерность, из которой следует  $k_0 \sim \bar{P}^{-0.9 \pm 0.1}$ . Аналогичная зависимость выполняется для коэффициентов диффузии полимеров в «хороших» растворителях [24, 49, 52, 53, стр. 413].

Сравнивая приведенные здесь результаты с экспериментальными данными, полученными при исследовании зависимости  $k_0=f(P^n)$  для ПЭО в воде — плохом растворителе, согласно которым  $n$  с увеличением  $\bar{P}$  изменяется от  $-0,53$  до  $0$  [14], следует иметь в виду, что надмолекулярная

кулярного веса в различных растворителях, приведенных в таблице, показывает, что эти величины отличаются не более, чем в 2,5 раза [48, 50, 51].

Использование данных по коэффициентам диффузии полимеров разной природы нам представляется возможным, так как сравнение  $D$  полимеров в хлороформе столь различного строения и жесткости как ПММА ( $D_1=4,5 \cdot 10^{-4} M^{-0.6}$ ) и поли-*n*-трет.бутилфенилакрилат ( $D_2=6,0 \cdot 10^{-4} M^{-0.6}$ ) показывает, что коэффициенты диффузии мало отличаются ( $D_2/D_1=1,3$ ) [51].

Используя в таблице значения  $k_0$  и  $D$  по уравнению Смолуховского (3), можно рассчитывать эффективный радиус взаимодействия активных центров. Видно, что среднеарифметическое значение  $r_{\phi}=0,9 \pm 0,7 \text{ \AA}$ , при изменении  $\bar{P}$  от  $2 \cdot 10^2$  до  $10^5$ . Эта величина близка к значениям  $r_{\phi}$ , полученным из сопоставления констант скоростей спинового обмена и коэффициентов диффузии стабильных полимерных радикалов (при  $15 \leq \bar{P} \leq 140$ ), и значению

Значения  $k_e$  и  $k_0$  и коэффициентов диффузии различных полимерных радикалов

Радикал	$\bar{P}$ полимера	Механизм обрыва	Растворитель при определении $k$	$T, ^\circ C$	$k_e^*, \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	Литература	$\eta_1/ \eta_2^{**}$	$D \cdot 10^6^{***}$ радикала, $\text{см}^2/\text{сек}$	Растворитель при определении $D$	$\eta_1/ \eta_3^{**}$	$r_{\text{эфф}}, \text{\AA}$
Мономер ПДМС	4	—	Стирол	25	4100	—	1,0	1800	Стирол	1,0	1,2
	15	—	»	25	2800	—	1,0	330	»	1,0	4,6
	29	—	»	25	1400	—	1,0	300	»	1,0	2,4
	70	—	»	25	740	—	1,0	260	»	1,0	1,7
ПЭО ПАН ПВА ПММА	140	—	»	25	360	—	1,0	180	»	1,0	2,0
	200—1100	Рекомбинация	ДМФА	25	250	[31, 32]	0,5	390—92	Хлороформ	0,7	0,2—0,9
	2100	Диспропорционирование	Винилацетат	60	148	[20]	0,3	91	»	0,7	0,3
	$4,77 \cdot 10^3$	Рекомбинация	MMA	25	46,6	[35]	0,8	270	»	0,7	0,9
ПС	$6,5 \cdot 10^3$	»	»	60	18,7	[20]	0,5	210	»	0,7	0,3
	$5,93 \cdot 10^4$	»	»	20	2,69	[36]	1,1	6,0	»	0,7	0,3
	$1,6 \cdot 10^3$ (сред- няя)	»	Стирол	25	58	[18]	1,0	57—11	Тетрахлор- метан	1,1	0,5—2,2
	$4 \cdot 10^3$	»	»	60	72	[20]	0,5	16	»	1,1	1,9
ПВП	$2,67 \cdot 10^4$	»	Пирролидон	20	2,73	[38]	1,0	5,7	»	1,1	0,2
	$1,4 \cdot 10^3$	Предположительно рекомби- нация	Пирролидон	20	74	[43]	1,0	26	»	1,1	1,4
ПАА ПМА	$(0,5—1,0) \cdot 10^4$	Рекомбинация	Вода	25	14,5	[46]	1,3	4,7	Хлороформ	0,7	2,8
	$(0,3—5,0) \cdot 10^5$	Диспропорционирование	Этилацетат	50	2,35	[47]	0,6	9,3—1,6	»	0,7	0,007—0,7

\*  $k_e$  — для мономера, ПДМС и ПЭО.

\*\*  $\eta_1$  — вязкость стирола при  $25^\circ$ ,  $\eta_2$  — вязкость растворителя при определении  $k$  и  $\eta_3$  — при определении  $D$ .

\*\*\* Расчеты  $D$  для ПАН, ПАА, ПМА, ПВА, ПММА проведены по формуле  $D = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,6}$  [48] (ПММА в хлороформе), а для ПС и ПВП по формуле  $D = 1,20 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,55}$  [49] (ПС в тетрахлорметане).

структурой растворов полимеров зависит от взаимодействия растворитель — полимер. Известно, что в плохих растворителях в разбавленных растворах полимеров возникают структурные образования — агрегаты макромолекул с сильным межмолекулярным взаимодействием [54]. Возникновение таких агрегатов существенно изменяет структуру раствора и может привести к результатам, отличным от тех, которые должны наблюдаться в растворах «хороших» растворителей.

Интересно, что полученные в работе [14] константы скорости обрыва больше всех известных констант для цепей аналогичной длины.

Общая зависимость констант скорости электронного обмена и рекомбинации макрорадикалов от их размера означает, что эффективные сечения реакций рекомбинации и обменного уширения одинаковы. Другими словами, обменные электронные взаимодействия в радикальной паре одинаково эффективно приводят к уширению линий ЭПР и к рекомбинации.

Полученные результаты позволяют также сделать вывод о независимости реакционной способности активного центра в реакциях рекомбинации от длины цепи полимера при  $P \geq 15$ .

Следует, однако, отметить, что экспериментально полученное МВР и зависимость скорости полимеризации  $w_p$  от скорости иницирования  $w_i$  ( $w_p \sim w_i^{0.5}$ ) хорошо согласуются с теорией, исходящей из предположения о независимости  $k_o$  от  $P$ . Это противоречит результатам, приведенным выше. Для того чтобы снять это противоречие, необходим строгий анализ кинетических уравнений с учетом зависимости  $k_o \sim P^{-0.9 \pm 0.1}$ .

Авторы признательны Н. С. Ениколопяну за поддержку работы, а также К. П. Гриневич и Т. В. Королевой за любезное предоставление образцов полиорганосилоксанов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
2. G. K. Oster, G. Oster, G. Prati, J. Amer. Chem. Soc., 79, 595, 1957.
3. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959.
4. A. M. North, G. A. Reed, Trans. Faraday Soc., 57, 859, 1961.
5. J. N. Alterton, D. Postlethwaite, Polymer, 5, 237, 1964.
6. A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963.
7. R. D. Burkhardt, J. Polymer Sci., A3, 883, 1965.
8. X. C. Багдасарьян, Высокомолек. соед., Б9, 10, 1967.
9. C. B. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 987, 1970.
10. J. Hughes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 62, 1886, 1966.
11. A. M. North, D. Postlethwaite, Trans. Faraday Soc., 62, 2843, 1966.
12. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964, стр. 520.
13. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1965.
14. U. Borgwardt, W. Schnabel, A. Henglein, Makromolek. Chem., 127, 176, 1969.
15. C. B. Козлов, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б13, 46, 1971.
16. G. M. Burnett, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A189, 456, 1947.
17. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. S. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
18. I. Hughes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.
19. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. I. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
20. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. I. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5395, 1951.
21. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 186.
22. Ю. Залковский, Л. Г. Власов, А. В. Лапицкий, Вестник МГУ, 1962, № 2, 42.
23. Л. Н. Панкратова, А. В. Лапицкий, Вестник МГУ, 1964, № 1, 31.
24. R. D. Burkhardt, I. C. Merrill, J. Chem. Phys., 46, 4985, 1965.
25. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962, стр. 990.
26. А. Вайсбергер, Э. Проксгаузер, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
27. А. Ф. Ревзин, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 38, 1020, 1964.
28. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 55, 179, 1959.

29. J. C. Bevington, D. E. Eaves, Trans. Faraday Soc., 55, 1777, 1959.
30. В. М. Томас, Химия и технол. полимеров, 5, 30, 1962.
31. P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc., 52, 19, 1956.
32. J. Ulbricht, Faserforsch. und Textiltechn., 10, 115, 1959.
33. P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc., 52, 80, 1956.
34. G. Schulz, G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Z. phys. Chem., 27, 1, 1961.
35. B. R. Chinmaynandam, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 50, 73, 1954.
36. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A197, 356, 1949.
37. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 239.
38. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A192, 309, 329, 1947.
39. G. M. Burnett, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A189, 494, 1947.
40. G. Dixon-Lewis, Proc. Roy. Soc., A198, 510, 1949.
41. H. Matijama, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 720, 1956.
42. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
43. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Л. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
44. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, Trans. Faraday Soc., 53, 476, 1957.
45. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., 221, 41, 1954.
46. F. S. Dainton, M. Tordoff, Trans. Faraday Soc., 53, 499, 1957.
47. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 31, 1319, 1957.
48. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
49. К. Г. Киселев, И. А. Кизуб, Вестник ЛГУ, 1956, № 10, 6.
50. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
51. R. Varoque, M. Daune, L. Freund, J. chem. phys. et phys.-chim. biol., 62, 3509, 1965.
52. G. Meyerhoff, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 7, 924, 1952.
53. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
54. A. A. Tarap, Высокомолек. соед., A14, 269, 1972.