

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ КАУЧУКОВ
РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ*Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова,
Н. Ф. Бакеев*

Рентгеновским методом с расчетом разностных кривых радиального распределения изучен ближний порядок для ряда аморфных каучуков (полибутиддиен, бутадиен-нитрильные каучуки) и полиакрилонитрила. Изучено влияние температуры и боковых групп на структуру аморфных полимеров. Зависимость ближнего порядка от температуры изучалась на основании анализа отношений высот межмолекулярных и внутримолекулярных максимумов, предложенных нами в качестве дополнительной характеристики аморфного состояния. Справедливость применения этих параметров к описанию изменений, происходящих в пределах аморфного состояния, показана на примере полиэтилена, полигидрофторхлорэтилена и полибутиддиена. На основании изучения полибутиддиена, полиакрилонитрила и ряда бутадиен-нитрильных каучуков было установлено, что введение уже 18% нитрильных групп в качестве боковых заместителей приводит к существенному увеличению расстояния между молекулами по всему объему полимера.

За последние годы все большее внимание исследователей привлекает вопрос о структуре аморфных полимеров. Впервые в работе [1] прямыми структурными методами было показано, что расплавы ряда кристаллизующихся полимеров являются упорядоченными системами в широком температурном интервале выше температур их плавления.

Цель данной работы — на примере аморфных эластомеров проследить влияние температуры и химического состава молекул на строение указанных систем.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полибутиддиен (ПБ), бутадиен-нитрильные каучуки (СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКН-53), а также для сопоставления рассмотрены полиакрилонитрил (ПАН) и бутадиен-стирольный каучук (СКС).

ПБ с $M_n=9000$ узкого МВР был получен в филиале ВНИИСК (г. Воронеж) анионной полимеризацией с использованием в качестве катализатора втор.буттиллития.

Микротактичность образцов ПБ определяли методом ИК-спектроскопии: образцы содержали 30% звеньев *цис*-1,4-ПБ, 63,5% звеньев *транс*-1,4 и 6,5% звеньев в 1,2-положении. Дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-4. Согласно рентгенограммам, исследуемый ПБ является аморфным при комнатной температуре.

Кривые радиального распределения рассчитывали из экспериментальных кривых интенсивности $I_{\text{эксп}}$ по методике [2].

Конечным результатом исследования являлись разностные кривые радиального

$$\text{распределения (РКР)} \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S i(S) \sin Sr dS, \text{ соответствующие флюктуации электрон-}$$

ной плотности в сферических поясах, заключенных между расстояниями r и $(r+dr)$ при отсчете от любого выбранного атома, $S=4\pi \sin \theta/\lambda$, $i(S)$ — значения, полученные из нормированной кривой экспериментальной интенсивности $i(S)=\frac{I_{\text{ворм}}-f^2}{f^2}$.

Кристаллографические параметры для образцов ПБ приведены в [3, 5].

Результаты и их обсуждение

РКРР полибутадиена, полученные из $I_{\text{эксп}}$ при комнатной температуре, представлены на рис. 1.

Первый межмолекулярный максимум выявляется в области 3,3–6,1 Å с вершиной при 4,35–4,4 Å. Из рассмотрения элементарной ячейки для *цис*-1,4-ПБ следует, что кратчайшее межмолекулярное расстояние лежит в плоскости ячейки (010) и равняется 4,35 Å, что хорошо совпадает с положением вершины первого межмолекулярного максимума на РКРР. В решетке *цис*-1,4-ПБ следующая по удаленности молекула находится на расстоянии 5,2 Å от начальной. Это нашло отражение в несимметричности:

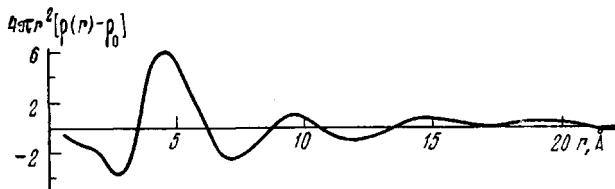


Рис. 1. Разностная кривая радиального распределения для ПБ

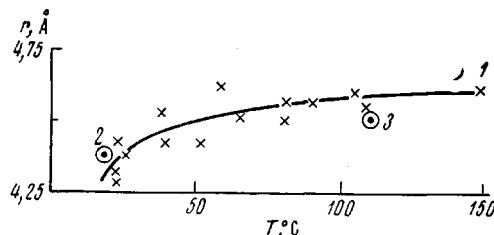


Рис. 2. Зависимость изменения положения первого межмолекулярного максимума от температуры для ПБ (1), 1,4-цис-ПБ (2) и 1,4-транс-ПБ (3)

первого межмолекулярного максимума на РКРР (на уровне оси абсцисс одно плечо максимума ~ 1 Å, другое же $> 1,5$ Å) (рис. 1). Вершина второго межмолекулярного максимума приходится на расстояние 9–9,5 Å. По-видимому, на симметричность максимума могут влиять и другие факторы, однако наиболее существенно форма максимума зависит от распределения молекул в данном координационном слое. Это относится в первую очередь к первому координационному слою.

Из рассмотрения элементарной ячейки *цис*-1,4-ПБ следует, что в этой области есть два межмолекулярных расстояния с равным удельным весом: при 8,7 и 9,5 Å, что в среднем хорошо согласуется с полученной нами РКРР.

Можно заметить, что при описании результатов эксперимента, полученных при комнатной температуре, мы исходили из элементарной ячейки для *цис*-1,4-ПБ, при которой возможно наиболее близкое расположение молекул. Однако, согласно данным ИК-спектроскопии, исследуемый образец содержит как *цис*-1,4-ПБ, так и *транс*-1,4-ПБ. Кратчайшее межмолекулярное расстояние в кристаллическом *транс*-1,4-ПБ равно 4,54 Å. Это расстояние также хорошо укладывается в пределы экспериментального максимума с той лишь разницей, что *цис*-1,4-ПБ определяет передний фронт максимума.

Ввиду того что нерегулярное расположение различных изомеров по цепи ПБ затрудняет возможность азимутального вращения, расстояния между зафиксированными фрагментами молекул будут проявляться на РКРР в виде максимумов, отвечающих истинным межмолекулярным расстояниям, что в дальнейшем учитывается при расчете плотности и выяснении характера упаковки.

Мы обнаружили, что среднее межмолекулярное расстояние в аморфном ПБ, определенное из РКРР, практически не отличается от того, которое имеется в кристаллическом полимере, и, следовательно, должно быть невелико различие и в плотности аморфного и кристаллического ПБ. Действительно, по литературным данным различие в плотности аморфного и кристаллического полимеров невелико и равно всего 4% [6].

Расчет плотности ПБ при 65°, проведенный по нашим данным в предположении гексагональной упаковки молекул, дал значение 1,03 $\text{г}/\text{см}^3$, что хорошо согласуется со значением 1,02 $\text{г}/\text{см}^3$ по данным [7]. В этом расчете мы исходили из 100%-ного содержания *транс*-1,4-ПБ, что не соответствует действительности. Произвести же расчет с учетом содержания *цикло*-1,4- и *транс*-1,4-изомеров в исследуемом образце ПБ не представляется возможным.

Далее были рассчитаны РКРР для ПБ в широком интервале температур (20–200°) и на их основании построена зависимость межмолекулярного расстояния от температуры. Как видно из рис. 2, с повышением температуры до 50° происходит некоторое раздвижение молекул (до 4,5 Å). Это расстояние при дальнейшем повышении температуры незначительно возрастает, достигая 4,6 Å при 150°.

В случае метода радиального распределения о степени упорядоченности в аморфных полимерах обычно судят по количеству межмолекулярных максимумов, обнаруживающихся при той или иной температуре на РКРР. При исследовании аморфного ПБ нами на РКРР практически во всем температурном интервале обнаружены два межмолекулярных максимума. Можно было сделать заключение, что никаких существенных изменений в структуре исследованного каучука с температурой не происходит.

С целью более полного описания изменений, происходящих в структуре аморфных полимеров, и учитывая, что интенсивность межмолекулярных максимумов должна зависеть от характера упаковки, нами были предложены дополнительные параметры, характеризующие ближний порядок.

В качестве таких параметров были выбраны отношения высот первого ($h_{1\text{мм}}$) и второго ($h_{2\text{мм}}$) межмолекулярных максимумов к высоте внутримолекулярного максимума ($h_{\text{вм}}$), отвечающего расстояниям между первым и третьим атомами углерода вдоль цепи (своего рода реперная линия на РКРР).

По своему физическому смыслу, интенсивности $h_{1\text{мм}}$, $h_{2\text{мм}}$ отвечают выявляемости (контрастности) первой и второй координационных сфер, и поэтому естественно предположить, что изменения в упаковке близлежащих молекул будут приводить к изменению интенсивности $h_{1\text{мм}}$ и $h_{2\text{мм}}$. Интенсивность внутримолекулярного максимума, отвечающего связи С–С вдоль цепи, практически не зависит от температуры, как это было показано на примере ПЭ [1]. Интенсивности же межмолекулярных максимумов зависят от температуры, при этом интенсивность дальних максимумов меняется с температурой более существенно, чем интенсивность первого. Так, третий и второй максимумы на РКРР в некоторых случаях исчезают полностью с повышением температуры. Этот процесс связан, вероятно, с ухудшением ближнего порядка вследствие термического разупорядочения упаковки.

Вторым фактором, который может влиять на интенсивность максимумов на РКРР, является геометрия упаковки самих молекул. Это предположение можно продемонстрировать при сравнении квадратной и гексагональной упаковок (число молекул в соответствующих координационных слоях приведено на рис. 3). В случае квадратной упаковки первый координационный слой состоит из четырех молекул. Второй координационный слой также состоит из четырех молекул и отстоит от первого на расстоянии, равном $\sqrt{2}$. Далее идет сложный максимум, состоящий, как и в случае гексагональной упаковки, из двенадцати молекул. Можно видеть, что условия для выявления первого межмолекулярного максимума более благоприятны в квадратной упаковке.

приятны в случае гексагональной упаковки молекул, поскольку в этом случае первая координационная сфера состоит из шести молекул равноотстоящих от начальной, в отличие от квадратной, где восемь ближайших соседей располагаются по двум координационным слоям. Последнее приводит к ухудшению выявляемости максимумов. Переход от квадратной упаковки к гексагональной должен приводить к повышению выявляемости первого межмолекулярного максимума, практически не отражаясь на втором. Несложно показать, что такого рода эффект должен проявиться и при переходе от орторомбической упаковки к гексагональной.

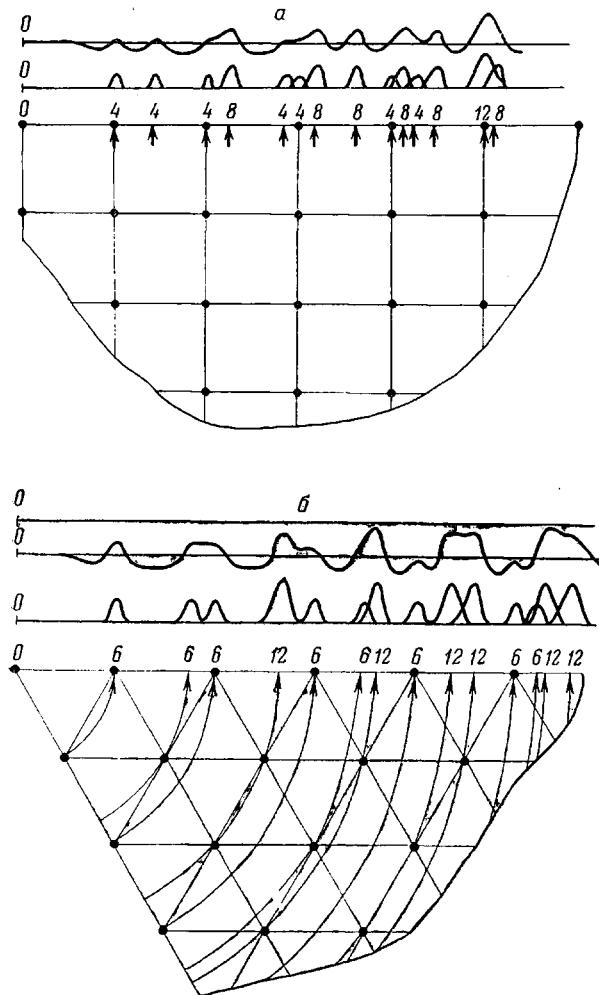


Рис. 3. Схема квадратной (а) и гексагональной упаковок (б) молекул

Первоначально предложенные параметры были опробованы на РКРР для ПЭ и политрифторметилена (ПТФХЭ) ввиду простоты и регулярности цепи ПЭ и неизменности упаковки в кристаллическом состоянии и в расплаве для ПТФХЭ. РКРР взяты из ранее опубликованной работы [1].

Как видно из рис. 4, отношение высот $h_{2\text{мм}}/h_{\text{вм}}$ для ПЭ представляет собой экстремальную зависимость. Аналогичная зависимость наблюдается и для параметра $h_{1\text{мм}}/h_{\text{вм}}$ с тем различием, что во втором случае в начальной части спад кривой выражен менее ярко.

Исходя из указанного выше, можно принять, что начальная часть кривых, по-видимому, соответствует термическому разупорядочению некоторой геометрической упаковки, возникшей в результате плавления полимера. При повышении температуры вторая координационная сфера более подвержена изменениям, что нашло отражение в более крутом спаде в начальной части кривой $h_{2\text{MM}}/h_{\text{BM}}$. Далее на кривых $h_{2\text{MM}}/h_{\text{BM}}$ и $h_{1\text{MM}}/h_{\text{BM}}$ обнаруживается максимум при 210° , высокотемпературное плечо которого представляет собой медленно спадающую функцию. Возрастание интенсивности первого и второго межмолекулярных максимумов может явиться лишь результатом структурной перестройки. В данном случае это может быть процесс перехода упаковки, существовавшей в расплаве после

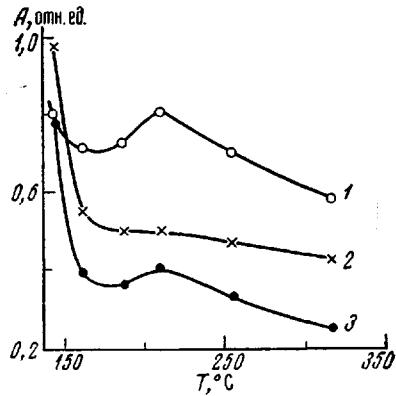


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношений $h_{1\text{MM}}/h_{\text{BM}}$ (1), $h_{2\text{MM}}/h_{1\text{MM}}$ (2), $h_{2\text{MM}}/h_{\text{BM}}$ (3) от температуры в расплаве ПЭ

Рис. 5. Изменения радиуса первой координационной сферы в расплаве ПЭ

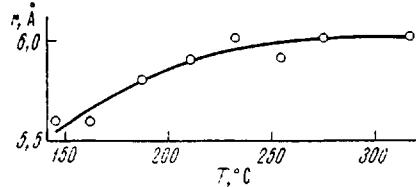


Рис. 5

температуры плавления (по-видимому, близкой к орторомбической), в гексагональную, который происходит в результате термической азимутальной раскачки молекул. Судя по кривой, этот процесс протекает достаточно резко по температуре (вершина при 210°) и подобен фазовому переходу. В пользу этого заключения свидетельствуют полученные данные по зависимости изменения радиуса первой координационной сферы от температуры, когда интенсивное увеличение межмолекулярного радиуса происходит лишь до 210° (рис. 5). Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к уменьшению интенсивности первого и второго межмолекулярных максимумов, что, как указывалось выше, является результатом некоторого снижения упорядоченности в расположении молекул.

Таким образом, из приведенных зависимостей можно заключить, что эффект структурной перестройки более существенно сказывается на интенсивности первого межмолекулярного максимума. Следовательно, изучение взаимного поведения первого и второго межмолекулярных максимумов может также дать информацию об изменениях, происходящих в структуре полимера. Особенно это существенно в тех случаях, когда на РКРР обнаруживаются лишь межмолекулярные максимумы. Начальная часть кривой зависимости $h_{2\text{MM}}/h_{1\text{MM}}$ от температуры (рис. 4) характеризуется интенсивным снижением, свидетельствующим о меньшей термической устойчивости второй координационной сферы по сравнению с первой в этой области температур. Далее на кривой имеется перегиб, который при температуре выше 210° переходит в медленно спадающую функцию.

Таким образом, структурный переход выразился на этой кривой в виде перегиба, который трудно было бы интерпретировать без предварительного рассмотрения кривых $h_{1\text{MM}}/h_{\text{BM}}$ и $h_{2\text{MM}}/h_{\text{BM}}$, однако в принципе соотношение $h_{2\text{MM}}/h_{1\text{MM}}$ может свидетельствовать о структурных изменениях в аморфной фазе.

Далее мы попытались построить аналогичные кривые и для ПТФХЭ (рис. 6). К сожалению, надежную кривую можно провести лишь для от-

ношения $h_{1\text{ММ}}/h_{\text{вм}}$, которая представляет собой линейно спадающую с температурой функцию, свидетельствующую лишь о термическом расширении полимера. Это, вообще говоря, находится в соответствии с заключением, сделанным ранее, об отсутствии каких-либо структурных перестроек в расплаве ПТФХЭ в исследованном нами интервале температур.

В некоторых случаях, как, например, для ПБ, на РКРР имеются лишь межмолекулярные максимумы. Из зависимости $h_{2\text{ММ}}/h_{1\text{ММ}}$ для ПБ (рис. 6, б) видно, что начальная часть кривой характеризуется резким наклоном, свидетельствующим об активном термическом разрыхлении упаковки молекул ПБ, происходящим до 75° . Далее на кривой обнаруживается излом, который может быть отнесен к переходу от одной псевдогекса-

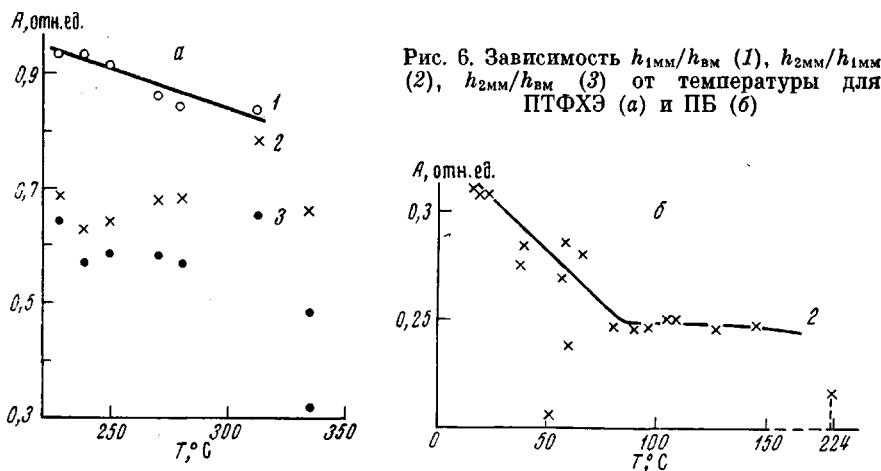


Рис. 6. Зависимость $h_{1\text{ММ}}/h_{\text{вм}}$ (1), $h_{2\text{ММ}}/h_{1\text{ММ}}$ (2), $h_{2\text{ММ}}/h_{\text{вм}}$ (3) от температуры для ПТФХЭ (а) и ПБ (б)

гональной модификации транс-1,4-ПБ к другой, который приходится на температуру выше 65° [7]. В дальнейшем кривые $h_{2\text{ММ}}/h_{1\text{ММ}}$ характеризуются медленным спаданием вплоть до 224° .

Результаты, касающиеся изучения поведения отношения высот максимумов, впервые подвергаются столь подробному рассмотрению и, может быть, некоторые выводы, сделанные на основании анализа имеющихся экспериментальных точек, не являются безусловными и требуют дополнительной проверки как методом радиального распределения, так и другими методами. Однако, на наш взгляд, результаты, получаемые из подобного анализа, могут дать дополнительную информацию о ближнем порядке, что невозможно сделать, пользуясь традиционными способами изучения кривых радиального распределения.

С целью исследования влияния, которое оказывают на характер ближнего порядка боковые группы, нами были изучены сополимеры бутадиена с акрилонитрилом (АН) при содержании нитрильных групп 18, 26, 40, 53% и исходного ПАН.

Для выяснения характера распределения звеньев в сополимерах были проведены исследования методом радиотермолюминесценции (РТЛ), в результате чего было установлено, что исследуемые каучуки являются статистическими сополимерами.

На кривых радиального распределения для СКН-18 и СКН-26 (рис. 7) выявляется по два межмолекулярных максимума в областях 4,3–6,7 и 9,2–10 Å соответственно. Дальнейшее увеличение содержания нитрильных групп до 40% приводит к тому, что на РКРР обнаруживается лишь один межмолекулярный максимум. Один межмолекулярный максимум выявляется и в случае СКН-53. На РКРР для ПАН обнаруживаются три межмолекулярных максимума. При сравнении РКРР, полученных для ПБ и СКН-18, установлено, что в случае СКН-18 первый межмолекулярный

максимум на кривой сдвигается в сторону больших расстояний (на 1 Å) по сравнению с ПБ.

Чтобы понять, за счет чего происходит столь значительное раздвижение молекул при введении всего лишь одной группы CN на 20 углеродных атомов основной цепи, был проведен опыт с набуханием образцов ПБ, что должно было в какой-то мере моделировать описанную выше систему. Естественно было взять в качестве растворителя АН и получить таким образом систему, аналогичную бутадиен-нитрильному каучку. Однако при нормальных условиях ПБ в АН практически не набухает. В связи с этим была рассмотрена модельная система, где в качестве растворителя был взят стирол, молекулы которого по своему объему достаточно велики,

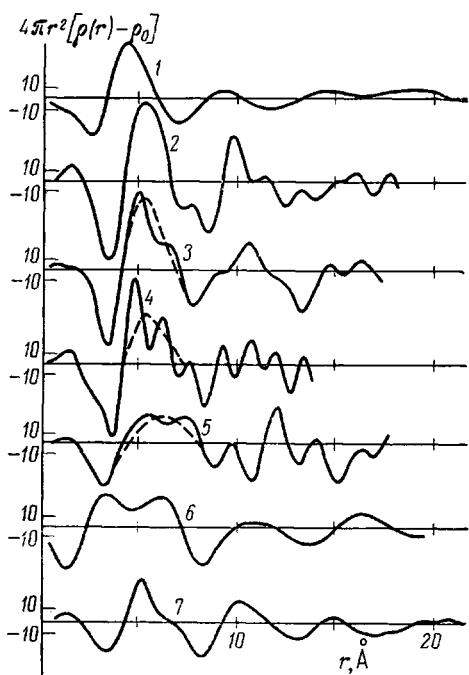


Рис. 7

Рис. 7. Разностные кривые радиального распределения для ПБ (1), СКН-18 (2), СКН-26 (3), СКН-40 (4), СКН-53 (5), ПАН (6) и СКС (7)

Рис. 8. Зависимость изменения положения первого межмолекулярного максимума для бутадиен-нитрильных каучуков от содержания нитрильных групп

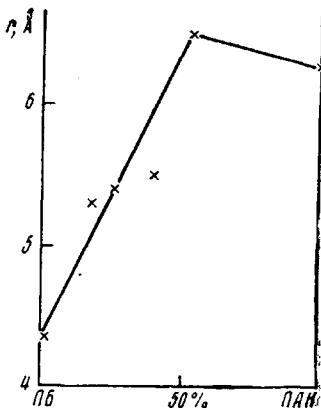


Рис. 8

чтобы их можно было сравнивать с группой CN, и бутадиен-стирольный сополимер с содержанием стирольных групп 30 %. Диффузия молекул стирола в матрицу ПБ должна, по-видимому, приводить к возникновению в упаковке молекул ПБ точечных дефектов внедрения, каковыми в основном будут являться отдельные молекулы стирола, находящиеся в межмолекулярном пространстве. Можно было ожидать, что гибкие молекулы ПБ будут обтекать такого рода точечные дефекты, что в итоге не должно привести к значительному изменению межмолекулярного расстояния. Действительно, РКРР для ПБ, набухшего в стироле до 30 %, фактически не отличается от РКРР для исходного ПБ.

В противоположность этому на РКРР для СКС (30 % стирола) (рис. 7) максимум, как в случае СКН-18, сдвинут в сторону больших r , хотя процент стирольных групп в сополимере того же порядка, что и в ПБ, набухшем в стироле. Таким образом, можно полагать, что в нитрильных каучуках, так же как и в СКС, наличие боковых групп приводит к существенному раздвижению молекул, которое трудно объяснить с точки зрения точечных дефектов внедрения.

По-видимому, этот эффект раздвижения нельзя также объяснить и за счет увеличения жесткости молекул бутадиен-нитрильных каучуков СКН по сравнению с исходным ПБ, поскольку аналогичное изменение происхо-

дит и с СКС, молекулы которого обладают достаточной гибкостью. Можно говорить о некоторой аналогии данного случая с эффектом закономерного возрастания параметра α кристаллической решетки ПЭ при прививке к основной цепи ПЭ боковых групп, таких как CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 . В последнем случае присоединение к основной цепи определенного процента боковых групп приводит к закономерному изменению параметров кристаллической решетки по всему объему полимера [8].

Тенденция к раздвижению молекул наблюдается и в СКН-26, что можно объяснить увеличением содержания нитрильных групп, которые стерически затрудняют сближение молекул. Выявление лишь одного межмолекулярного максимума на РКРР в случае СКН-40 и СКН-53, по всей вероятности, связано с увеличением взаимодействия между группами CN, что затрудняет возможность взаимной упаковки молекул. Одновременно с этим сравнительно высокое содержание групп CN существенно меняет геометрию сечения молекул, а это также приводит к снижению выявляемости межмолекулярных максимумов на РКРР. Появление трех межмолекулярных максимумов на РКРР для ПАН (рис. 7) характеризует его как хорошо упорядоченный полимер (это находится в соответствии с данными Китайгородского по «газокристаллическому» состоянию ПАН [9]). Для объяснения полученной РКРР для ПАН нами была проверена возможность осуществления орторомбической упаковки по данным, предложенным в [7]. При этом принималось во внимание, что полимер в аморфном состоянии может сохранять тип кристаллической упаковки. Схема оказалась в хорошем соответствии с кривой радиального распределения (рис. 7). Как видно из РКРР, первый межмолекулярный максимум находится в области 2,5–7,2 Å и состоит из двух перекрывающихся максимумов на расстояниях 2,5–5,2 и 5,2–7,2 Å.

Построение модели ПАН [10] позволило установить, что максимум при 3,4 Å соответствует расстояниям между группами CN.

Далее на основании полученных данных для бутадиен-нитрильных каучуков была построена зависимость изменения положения первого межмолекулярного максимума в зависимости от содержания групп CN в молекуле (рис. 8). По мере увеличения содержания групп CN до 53% наблюдается закономерная тенденция к увеличению межмолекулярного расстояния до 6,5 Å. В случае чистого ПАН, т. е. своего рода предельном случае, это расстояние несколько уменьшается, что, на первый взгляд, кажется странным. Однако все становится понятным, если учесть, что бутадиен-нитрильные каучуки характеризуются нерегулярным расположением групп CN, а в ПАН это расположение достаточно регулярно, что позволяет ему в определенных случаях кристаллизоваться. Именно стереорегулярность приводит к тому, что среднее межмолекулярное расстояние в ПАН меньше, чем в бутадиен-нитрильных каучуках с высоким содержанием в них групп CN.

Таким образом, выявляемость межмолекулярных максимумов на РКРР сильно зависит от стереорегулярности и гибкости макромолекул полимера, что наглядно показано на примере ПБ.

Хотя симметрия молекулы стереорегулярного ПБ достаточно высока, а диаметр молекул ПБ меньше, чем у ПЭ, тем не менее на РКРР для него выявляются лишь два межмолекулярных максимума, что, в первую очередь, на наш взгляд, связано с присутствием различных изомеров в ПБ. По этой же причине невозможно пользоваться цилиндрическим приближением для описания поведения молекул ПБ при повышении температуры. В связи с этим отпада необходимость вводить поправку на половину толщины остова молекулы при расчете плотности.

С возрастанием температуры происходит изменение ближнего порядка в результате действия различных факторов, таких как температура и геометрия упаковки. Повышение симметрии упаковки молекул может привести к возрастанию интенсивности межмолекулярных максимумов.

На основании изучения ПБ, ПАН, СКС и ряда бутадиен-нитрильных каучуков было установлено, что введение боковых групп, будь то нитрильные группы или стирольные, приводят к существенному увеличению расстояния между молекулами, что выражается в сдвиге межмолекулярного максимума в сторону больших r .

Введение в исходный ПБ-каучук молекул стирола в качестве растворителя практически не меняет среднего значения межмолекулярного расстояния.

Влияние разветвленности молекулы и нерегулярности по цепи на РКРР наблюдалось нами ранее на примере промышленного дивинильного каучука СКД [2]. В этом случае первый межмолекулярный максимум (по сравнению с регулярным монодисперсным ПБ) на РКРР также сдвинут в сторону больших r . Первоначально такое положение максимума на РКРР было отнесено на счет азимутального освобождения молекулы, что позволяло пользоваться цилиндрическим приближением ее формы. В этом случае расчет плотности, произведенный с учетом половины толщины остова молекулы, дал удовлетворительное совпадение со значением плотности, измеренной непосредственно. Как показало проведенное исследование, такое положение межмолекулярного максимума в промышленном СКД с большим основанием можно отнести к влиянию боковых групп и разветвлений, как это можно было видеть на примере бутадиен-нитрильных каучуков.

Интересно отметить, что в случае ПАН обнаружена возможность появления трех межмолекулярных максимумов на РКРР в случае ортогональной упаковки молекул. Это возможно лишь при определенных соотношениях параметров a и b .

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 327, 1969.
2. Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A13**, 1805, 1971.
3. G. Natta, P. Corradini, Angew. Chem., **68**, 615, 1956.
4. G. Natta, P. Corradini, L. Porrati, Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., **20**, 728, 1956.
5. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, **15**, Suppl. 1, 9, 1960.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 150.
7. Ph. H. Geil, Polymer Single Crystals, N. Y., 1963.
8. P. R. Swan, J. Polymer Sci., **56**, 439, 1962.
9. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, **124**, 861, 1959.
10. З. Менчик, Высокомолек. соед., **2**, 1635, 1960.