

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:536.58

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*В. П. Соломко, Н. Ф. Вовкотруб, С. П. Пасько,
В. И. Суровцев*

Проведено комплексное исследование температурных переходов в наполненных и ненаполненных аморфных полистироле и полиметилметакрилате в широком диапазоне частот и температур в полях различной природы (магнитном, тепловом, электрическом, механическом). Показано, что области проявления температурных переходов существенно зависят от предыстории образцов, а также от размера, формы, природы поверхности частиц наполнителя и их содержания. Полученные результаты объяснены изменением подвижности кинетических единиц различного типа в присутствии наполнителя.

Наличие температурных переходов в полимерах связано с подвижностью различных по природе и размерам кинетических единиц [1—3]. Введение наполнителей в полимер может существенно влиять на подвижность его кинетических единиц как за счет ограничений под действием твердой поверхности, так и за счет изменения структуры полимера при ее формировании в присутствии наполнителя [4]. В связи с этим изучение особенностей релаксационного поведения наполненных полимерных систем представляет не только самостоятельный интерес, но может быть полезным при исследовании механизма влияния наполнителей на структуру и свойства полимеров.

Частичная информация о влиянии наполнителей на температурные переходы имеется в работах [4—9]. Однако очевидно, что только комплексное исследование влияния наполнителей на гамму температурных переходов в полимерах позволит получить наиболее полную и достоверную информацию о различных сторонах механизма влияния твердых добавок на структуру и свойства полимерных тел. Вследствие этого должны быть использованы сопоставимые методы, дополняющие друг друга и позволяющие реализовать широкий частотный диапазон эксперимента.

Наиболее корректные результаты о влиянии наполнителя на переходы в полимерах, по-видимому, могут быть получены на объектах, для которых имеются достоверные данные по отнесению экспериментально наблюдавшихся переходов к определенному типу молекулярной подвижности.

Поэтому для исследования влияния наполнителей на переходы в аморфных полимерах нами были выбраны такие хорошо изученные полимеры, как полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС).

Ниже приводятся результаты исследования релаксационного поведения наполненных ПС и ПММА в широком температурно-частотном диапазоне следующими методами: динамическим механическим, диэлектрическим, калориметрическим, дилатометрическим, методами радиотермoluminesценции (РТЛ) и ЯМР. Были определены также энергии активации ползучести композиций в стеклообразном состоянии.

Объекты и методы исследования

В работе использовали атактические ПС и ПММА, полученные переосаждением из растворов в толуоле метанолом. Средневесовые молекулярные массы составляли $8 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^6$ соответственно. Наполнителями служили бесщелочное стекловолокно (СВ) диаметром 8–10 мкм и длиной 3 мм, аэросил (А) с удельной поверхностью 175 м²/г, а также пальгорскит (ПГ). Для выяснения зависимости свойств наполненных композиций от условий формирования приповерхностного слоя пальгорскит

modificirovali aminami sastava $\left[\begin{array}{c} \text{Alk} \\ > \\ \text{N} \\ < \\ \text{Alk} \end{array} \right] \text{CH}_3 - \text{Cl}^-$. Modificirovaniye прово-

дили методом обменного замещения до максимальной обменной емкости минерала, составляющей 300 мг-экв (на 100 г пальгорскита [10]). Наполненные композиции были получены упариванием из раствора (метод I) или соосаждением метанолом из растворов в толуоле (метод II).

Выделенные композиции сушили сначала на воздухе при 70–90°, затем в вакууме ($1 \cdot 10^{-2}$ тор) при 110–120° до постоянного веса. Образцы готовили прессованием при температурах, превышающих $T_{\text{тек}}$ композиций на 15–20°, с последующим отжигом при 140° в течение 4 час. для снятия внутренних напряжений.

Вязкоупругие характеристики композиций измеряли резонансным методом «язычка» [11] при частотах 10–500 Гц и нерезонансным методом на приборе типа Александрова – Гаева [12] при частотах 0,03–300 колебаний/мин и температурах 20–230°. Для диэлектрических измерений при частотах 100 Гц – 20 кГц использовали мосты МЛЕ-1 и ТР-9701 и кумтер Е-9-4, позволяющий проводить измерения в диапазоне 20–1·10⁶ кГц. Температурный диапазон измерений – 150–150°. Измерения производной сигнала поглощения от протонов вели на ЯМР-спектрометре широких линий по методике, описанной в [13], при частоте 16,3 МГц и температурах от –150 до 150°. Методика калориметрических измерений описана в [14]. Энергию активации статической податливости полимеров определяли по Филсону [15]. Изучение радиотермолюминесценции проводили на приборе ТЛГ-68 [16].

В исследованном диапазоне температур для ПС и ПММА характерны два температурных перехода, имеющих в обоих полимерах одинаковую природу. Первый переход связан с проявлением сегментальной подвижности (α -переход, или стеклование), второй обусловлен движением полимерных цепей как единого целого (η -переход по [3], или T_n -переход [2]). Кроме того, в данных полимерах проявляются переходы, связанные с проявлением локальной подвижности коротких участков макромолекул, боковых привесков или их отдельных частей. В ПС проявление вторичных переходов связывается с такими типами молекулярной подвижности: колебательным движением фенильных групп; заторможенным вращением фенильных групп и крутильными колебаниями основной цепи в тех ее участках, где присоединение мономерных звеньев произошло по схеме «голова к голове» [1]. Характерные для ПММА вторичные переходы могут быть обусловлены следующими типами подвижности: переориентацией групп CH_3 эфирного привеска; вращением этих групп; движением боковых эфирных групп как целого и движением $\alpha\text{-CH}_3$ -групп [1].

При исследовании влияния различных факторов на параметры переходов в рассматриваемых полимерах необходимо учитывать, что температуры, при которых эти переходы проявляются, зависят от метода исследования и времененной шкалы эксперимента, хотя и могут быть обусловлены движением одних и тех же кинетических единиц. Кроме того, до настоящего времени даже в таких изученных полимерах, как ПС и ПММА отнесение экспериментально наблюдаемых переходов к определенному типу молекулярной подвижности возможно лишь с относительной достоверностью.

Наиболее исследованным переходом в аморфных полимерах является α -переход, или стеклование, отражающий подвижность всего комплекса кинетических единиц полимера, включая элементы его надмолекулярной структуры [17]. Как видно из рис. 1, экспериментально наблюдаемое влияние наполнителей на T_c полимеров зависит от применяемого метода исследования. Введение аэросила приводит к росту T_c ПММА, причем этот рост регистрируется всеми примененными методами. Характер концентрацион-

ной зависимости ΔT_c системы ПММА — А одинаков при изменении T_c различными методами, однако величина прироста T_c полимера при увеличении содержания наполнителя для этих методов существенно отличается. Наиболее значительный рост T_c с заполнением наблюдается при применении методов с большой временной шкалой эксперимента. По мере увеличения эффективной частоты метода прирост T_c уменьшается.

Поскольку при понижении эффективной частоты метода в движение вовлекаются все более крупные кинетические единицы полимера, такая зависимость ΔT_c от заполнения и временной шкалы эксперимента может означать, что структурные изменения, происходящие в полимере в присутствии

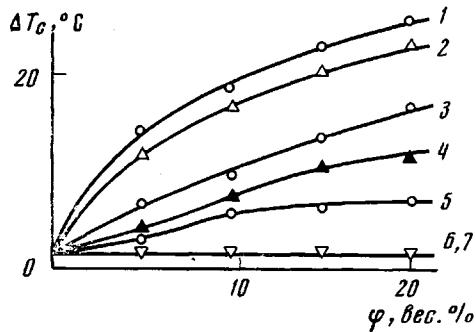


Рис. 1

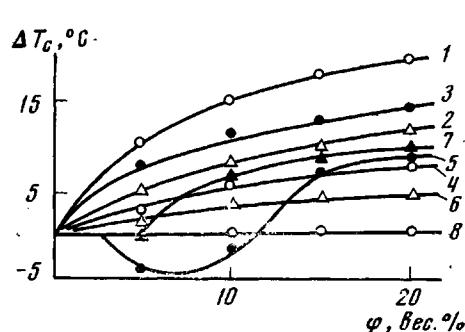


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения ΔT_c от содержания А для ПММА (1–5) и ПС (6, 7), полученная методами калориметрии (1, 7), дилатометрии (2), динамическим механическим (3), диэлектрическим (4, 6) и ЯМР (5)

Рис. 2. Зависимость ΔT_c от содержания СВ для ПММА (1–5) и ПС (6–8), полученная динамическим механическим (1, 2, 7); диэлектрическим (3, 4, 6) и РТЛ (5, 8) методами

1, 2, 5–7 — образцы, полученные упариванием из раствора; 3, 4 — образцы, полученные перемешиванием порошка ПММА и СВ

наполнителей, затрагивают и элементы вторичной структуры. По-видимому, наблюдаемый характер изменения T_c ПММА при введении аэросила свидетельствует о том, что понижение подвижности структурных элементов полимера в присутствии малых количеств дисперсного наполнителя определяется не только непосредственным воздействием твердой поверхности на структуру и свойства полимера в приповерхностном слое, но и структурным изменением ПММА на значительных расстояниях от границы раздела фаз [18]. Возможность такой передачи изменений структуры и свойств полимера от приповерхностного слоя в объем обусловлена природой полимера, в частности, высокой степенью кооперативности движения элементов его вторичной структуры.

T_c ПС практически не зависит от присутствия аэросила. Это может быть обусловлено двумя основными причинами — слабым взаимодействием с поверхностью наполнителя и отсутствием у данного полимера способности передавать изменения структуры и свойств на значительные расстояния от твердой поверхности. В таком случае можно предположить, что если какие-либо структурные изменения ПС в присутствии наполнителя и происходят, то они ограничены приповерхностным слоем. Такой вывод подтверждается некоторым повышением T_c ПС при введении наполнителя по данным диэлектрических исследований [19], а также нашими результатами, полученными при исследовании калориметрическим методом системы ПС — А [20].

Введение наполнителя с сильно анизометричными частицами (стекловолокна) также приводит к росту T_c ПММА, независимо от метода ее определения (рис. 2). При этом для концентрационной зависимости T_c характерны следующие особенности, обусловленные различиями форм частиц аэросила и стекловолокна. В тех случаях, когда структурообразование на-

полнителя не может оказывать существенного влияния на характер изменения изучаемого свойства полимера в области стеклования (например, диэлектрические свойства, теплоемкость C_p , РТЛ) влияние формы частиц при одинаковом объемном заполнении практически не сказывается на величине прироста T_c , определенного из температурной зависимости такого свойства. Здесь более важную роль играет величина поверхности, которая в случае аэросила при одном и том же объемном содержании больше, чем у стекловолокна, а значит, больше и объем полимера с пониженной сегментальной подвижностью. Поэтому, например, прирост T_c ПММА, найденный диэлектрическим методом, при прочих равных условиях, больше при наполнении полимера аэросилом.

Если же структурообразование наполнителя может сильно сказываться на поведении изучаемого свойства в области стеклования полимера (например, механические потери), то в этом случае более существенное влияние на прирост T_c при наполнении оказывает не величина поверхности, а форма частиц. Так, введение стекловолокна, частицы которого в исследованном интервале концентраций раньше и легче, чем частицы аэросила, образуют собственную структуру в среде полимера, приводит соответственно в случае ПММА к большему приросту его T_c , определенной из динамических механических измерений.

В случае ПС такие измерения вообще не фиксировали прироста T_c в системе с аэросилом, но обнаруживали его в системах со стекловолокном (рис. 1, 2). Все это связано с тем, что в композициях со стекловолокном сильное возрастание тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, по которому и определяется T_c , начинается при температурах более высоких, чем в системах с аэросилом, из-за возникновения жесткой сетки из частиц волокна, скрепленных тонкими прослойками полимера, в которых он сильно ожестчен.

Таким образом, даже тогда, когда отсутствует значительное взаимодействие между полимером и наполнителем (система ПС – СВ) образование малоподвижной сетки из частиц наполнителя вызывает сдвиг температуры резкого возрастания $\tan \delta$. Это фиксируется как повышение T_c полимера, хотя температура структурного стеклования, которая определяется, например, калориметрическим методом (рис. 1, 2), и способна довольно чувствительно [1] отражать изменения в структуре полимера при наполнении, остается неизменной из-за того, что при слабом взаимодействии полимер – наполнитель в системе ПС – СВ и слабом межмолекулярном взаимодействии в самом ПС такие изменения незначительны.

Из рис. 2 также следует, что существенное влияние на прирост T_c полимера, определенный, например, из диэлектрических измерений полимерных композиций на основе ПММА, оказывает способ их приготовления. Повышение T_c ПММА в наполненных образцах, полученных упариванием из раствора, больше, чем в образцах, приготовленных смешением порошка полимера со стекловолокном.

На рис. 3 показан пример зависимости температур стеклования ПММА и пальмогорскита, определенных динамическим механическим методом, от содержания минерала. По степени влияния на T_c полимеров этот наполнитель занимает промежуточное положение между аэросилом и стекловолокном, так как, с одной стороны, обладает меньшей, чем аэросил, диспер-

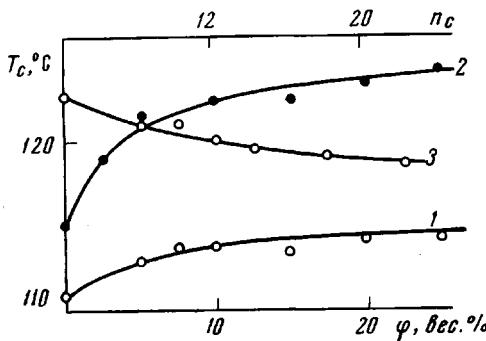


Рис. 3. Зависимость T_c ПММА (1) и ПС (3) от содержания ПГ и T_c ПММА, содержащего 4 вес. % ПГ (2), модифицированного аминами с различной длиной углеродной цепи n_c

зано с тем, что в композициях со стекловолокном сильное возрастание тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, по которому и определяется T_c , начинается при температурах более высоких, чем в системах с аэросилом, из-за возникновения жесткой сетки из частиц волокна, скрепленных тонкими прослойками полимера, в которых он сильно ожестчен.

Таким образом, даже тогда, когда отсутствует значительное взаимодействие между полимером и наполнителем (система ПС – СВ) образование малоподвижной сетки из частиц наполнителя вызывает сдвиг температуры резкого возрастания $\tan \delta$. Это фиксируется как повышение T_c полимера, хотя температура структурного стеклования, которая определяется, например, калориметрическим методом (рис. 1, 2), и способна довольно чувствительно [1] отражать изменения в структуре полимера при наполнении, остается неизменной из-за того, что при слабом взаимодействии полимер – наполнитель в системе ПС – СВ и слабом межмолекулярном взаимодействии в самом ПС такие изменения незначительны.

Из рис. 2 также следует, что существенное влияние на прирост T_c полимера, определенный, например, из диэлектрических измерений полимерных композиций на основе ПММА, оказывает способ их приготовления. Повышение T_c ПММА в наполненных образцах, полученных упариванием из раствора, больше, чем в образцах, приготовленных смешением порошка полимера со стекловолокном.

На рис. 3 показан пример зависимости температур стеклования ПММА и пальмогорскита, определенных динамическим механическим методом, от содержания минерала. По степени влияния на T_c полимеров этот наполнитель занимает промежуточное положение между аэросилом и стекловолокном, так как, с одной стороны, обладает меньшей, чем аэросил, диспер-

ностью, а значит и поверхностью, а с другой стороны, меньшей способностью, чем стекловолокно, к образованию сплошной собственной жесткой сетки в среде полимера.

Из рис. 3 также видно влияние степени модификации поверхности наполнителя на степень изменения T_c полимера при его наполнении. Чем больше длина алифатической цепи амина, которым модифицировали поверхность палыгорскита, тем меньше повышается T_c ПММА при одном и том же заполнении. Это, вероятно, связано как с экранированием активных

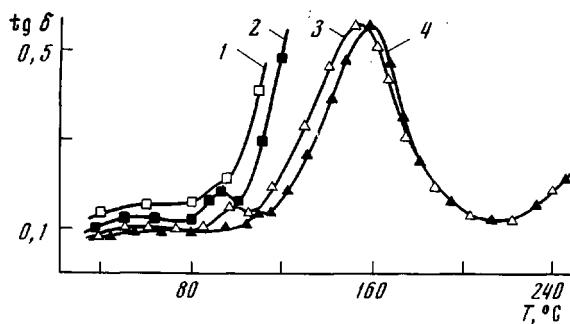


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПММА, ненаполненного (1, 2) и наполненного 5% СВ (3, 4), неотожженного (1, 3) и отожженного (2, 4)

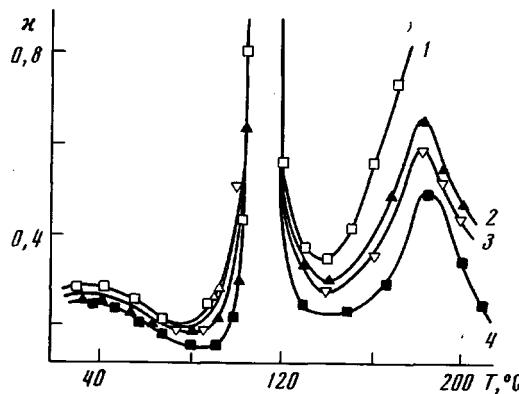


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента механических потерь для системы ПММА - А с содержанием А 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 вес.% (4)

центров поверхности частиц минерала, которое тем больше, чем большее длина углеродной цепи амина, что подтверждается проведенными адсорбционными исследованиями [21], так и с тем, что длинные алифатические участки цепей аминов, выступающие над твердой поверхностью, могут частично проникать в близлежащие слои полимера, пластифицируя их.

На характер структурных изменений, происходящих в ПС и ПММА в присутствии наполнителей, указывают данные по энергии активации статической податливости композиций в стеклообразном состоянии. Энергия активации этого процесса в ПС практически не изменяется при введении наполнителей, тогда как в ПММА величина ее повышается, причем наиболее интенсивно в области малых заполнений. Следовательно, в присутствии активного наполнителя уже в области малых заполнений происходит укрупнение кинетических единиц полимера, ответственных за развитие α -релаксационного процесса.

Введение наполнителей может также влиять на переходы в полимерах, лежащих как ниже, так и выше их T_c . Из совместного рассмотрения данных, полученных нами различными методами, следует, что низкотемпературные переходы в ПММА, которые могут быть довольно точно идентифицированы и связаны с подвижностью групп CH_3 эфирного радикала, $\alpha\text{-CH}_3$ -групп (метод ЯМР) и движением эфирного радикала в целом (β -переход), при наполнении все смещаются в сторону более низких температур. В случае ПС смещения низкотемпературных переходов при наполнении не наблюдалось ни одним из методов.

При изучении вязкоупругих свойств наполненного ПММА, нами был впервые обнаружен дополнительный переход, очевидно, связанный с релаксационным процессом, протекающим при температурах выше β -перехода, но ниже T_c (рис. 4). Наиболее явно этот процесс отражается на температурной зависимости тангенса угла механических потерь при частотах $\sim 10^2 \text{ гц}$.

При изучении влияния различных факторов на рассматриваемый переход выяснено, что замедление релаксационных процессов в ПММА вследствие изменения надмолекулярного упорядочения в полимере при длительном отжиге ($T_{\text{отж}} > T_c$) или при введении малых (до 4 об. %) количеств активного наполнителя (стекловолокно) приводит к сдвигу температурной области процесса в сторону высоких температур. В результате этого наблюдается наложение рассматриваемого процесса на α -переход, и их разделение становится невозможным. Характерно, что облегчение релаксационных процессов в ПММА разрыхлением его надмолекулярной структуры (например, при резком охлаждении образцов, выдержанных в течение 5–6 час. при 200°) не приводит к интенсификации рассматриваемого перехода. Его существование в ненаполненном ПММА было отмечено Томсоном [22], который указал, что отнесение этого перехода к определенному виду молекуларной подвижности пока что невозможно. Однако проведенное нами исследование влияния на данный процесс наполнения, пластификации и отжига (рис. 4) дает основание полагать, что он, вероятно, может быть связан или с движением кинетических единиц меньших, чем сегменты, но больших, чем боковые группы макромолекул, или же является результатом частично го наложения α - и β -процессов и поэтому его можно обозначить как $\alpha\beta$ -переход.

Таким образом, в случае ПММА при наполнении его активным наполнителем происходит смещение α -перехода в сторону высоких, а низкотемпературных (кроме $\alpha\beta$ -переходов) — в сторону низких температур. Последнее связано с тем, что, как показано Липатовым [9] и следует из наших работ и данных других авторов, при формировании поверхностного слоя полимера в результате его взаимодействия с наполнителем на поверхности последнего создается менее плотная упаковка макромолекул. Это способствует увеличению подвижности малых структурных элементов, которая, таким образом, в присутствии наполнителей возникает при более низких температурах, чем в ненаполненном полимере.

В ряде полимеров проявляется высокотемпературный переход (T_α -переход), природа и механизм которого обсуждены в [1]. В наполненных аморфных полимерах этот переход впервые был обнаружен нами [23, 24]. Его наличие подтверждается характером изменения вязкоупругих механических величин E' , E'' и $\tan \delta$. Область проявления высокотемпературного перехода в наполненном аэросилом ПММА, определенная из температурной зависимости коэффициента механических потерь $\tan \delta$ по методу нерезонансных колебаний при частоте 0,3 колебаний/мин, лежит в интервале 180 – 220° (рис. 5). Для ПС и ПММА, наполненных стекловолокном, этот переход, определенный из температурной зависимости $\tan \delta$ по методу резонансных колебаний в диапазоне 10 – 100 гц , проявляется в области температур 180 – 220 и 230 – 270° соответственно. Температура начала проявления перехода при наполнении остается практически неизменной. Однако при этом

может уменьшаться интенсивность его проявления и в тем большей степени, чем больше введено наполнителя (рис. 5).

То, что высокотемпературный переход, связанный, как сейчас принято считать, с движением макромолекулы как целого, в наполненных ПС и ПММА происходит в той же области температур, что и в ненаполненных полимерах, объясняется, по-видимому, тем, что его энергия активации достаточно высока и он осуществляется при таких температурах, когда структурные изменения, вызванные введением в полимер наполнителей, не проявляются, и когда значительно ослабляется взаимодействие на границе раздела фаз, а также межмолекулярное взаимодействие.

Следует отметить, что выяснение T_g -перехода резонансным методом стало возможным только благодаря введению в полимеры наполнителей. Это позволило значительно расширить температурный диапазон исследования. Таким образом, наполнитель может не только изменять свойства наполненного полимера, но и выявлять некоторые особенности его релаксационного поведения.

Температуры проявления всех изученных нами переходов, определенные различными методами исследования, отличаются по абсолютной величине. Поскольку процессы, протекающие при температурах переходов, релаксационные, это может быть связано с тем, что временная шкала эксперимента в использованных методах различна. Поэтому сравнение результатов исследования, полученных при различных методах испытания, наиболее верно проводить по частотам корреляции. О тождественности процессов механической, магнитной и электрической релаксации в этом случае судят по величинам их энергии активации. Последние принимаются в узком температурном интервале независимыми от температуры. Такая корреляция может быть плодотворна и была проведена нами на примере ПММА, ненаполненного и наполненного аэросилом (рис. 6).

Кривая A характеризует движение сегментов основной цепи (процесс стеклования). Кривая B, наиболее точно рассчитываемая из диэлектрических данных, соответствует переходу, связанному с движением эфирных радикалов. Кривая C описывает вращение групп. Как уже ранее отмечалось, наполнитель несимметрично изменяет температурные области проявления различных переходов. Поэтому кривые, относящиеся к наполненному полимеру, сдвинуты по разные стороны относительно кривых для ненаполненного ПММА. Из рис. 6 видно, что корреляция между результатами исследований, проведенных различными методами, достаточно точна. Это дает основание сделать вывод, что природа температурных переходов, обнаруженных различными методами, идентична.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
- R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
- Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 30.
- J. Galperin, T. K. Wei, J. Appl. Polymer Sci., 10, 673, 1966.

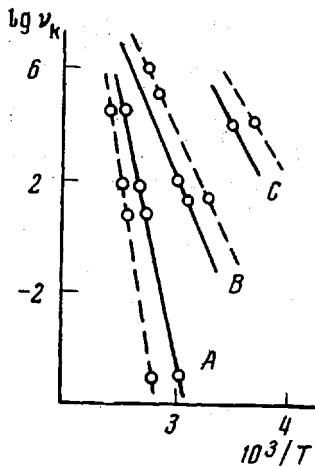


Рис. 6. Температурная зависимость частоты корреляции ненаполненного (сплошные линии) и наполненного 15% аэросилом (пунктир) ПММА. Пояснения см. текст

5. F. R. Dammont, T. K. Kwei, *Polymer Preprints*, **8**, 920, 1967.
6. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **7**, 1430, 1965.
7. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A11**, 708, 1969.
8. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A12**, 738, 1970.
9. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
10. Н. В. Вдовенко, С. В. Бондаренко, Н. С. Дьяченко, Сб. Исследование и использование глин и глинистых минералов, «Наука», 1970.
11. A. W. Nolle, *J. Appl. Phys.*, **19**, 753, 1948.
12. Г. М. Бартенев, С. Б. Ратнер, Н. М. Новикова, К. С. Коненков и др., *Химич. пром-сть*, **4**, 32, 1954.
13. В. П. Соломко, С. П. Пасько, Ю. В. Зеленев, Х. Г. Миндияров, Докл. АН УССР, серия Б, 1969, № 9, 815.
14. В. П. Соломко, С. П. Пасько, Высокомолек. соед., **A12**, 669, 1970.
15. A. C. Filson, *Brit. Plast.*, **28**, 117, 1963.
16. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, *Кинетика и катализ*, **5**, 268, 1964.
17. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
18. И. А. Усков, В. И. Суровцев, *Механика полимеров*, 1967, 854.
19. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A10**, 1605, 1968.
20. С. П. Пасько, *Диссертация*, 1971.
21. Ф. Д. Овчаренко, Н. С. Дьяченко, С. В. Бондаренко, Н. В. Вдовенко, Ю. И. Тарасевич, *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*, Киев, 1968, вып. I, стр. 46.
22. E. V. Tomson, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 433, 1968.
23. В. П. Соломко, С. П. Пасько, Н. Ф. Вовкотруб, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., **B11**, 783, 1969.
24. М. П. Вовкотруб, В. И. Суровцев, В. П. Соломко, *Вестник Киевского ун-та*, серия химич., 1970, № 11, 53.