

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Tom (A) XVI

1974

Nº 3

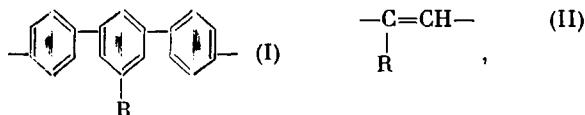
УДК 541.64:539.2:547.538.241

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ СОПОЛИМЕРОВ *n*-ДИЭТИЛИЛБЕНЗОЛА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

*В. Д. Ермакова, О. Г. Сельская, А. А. Берлин,
М. Г. Чaucер, М. И. Черкашин*

При сополимеризации *n*-диэтилбензола с фенилацетиленом на катализитической системе $(iso\text{-}C_4H_9)_3Al - TiCl_4$ вне зависимости от исходного мольного соотношения мономеров растворимые продукты сополимеризации паряду с полифениленовыми фрагментами содержат полиеновые. Повышение мольной доли *n*-диэтилбензола в сополимере приводит к увеличению концентрации полиеновых участков цепей и тройных связей. Наблюдаемые при этом ухудшение термоокислительной стабильности и улучшение термостабильности в вакууме связаны со структурными изменениями в процессе термообработки.

При термической и катализитической полимеризации *n*-диэтилнилбензола (ДЭБ) или его сополимеризации с фенилацетиленом (ФА), толаном и другими производными ацетилена были получены нерастворимые и несплавкие продукты, возможно, плоскостной или трехмерной структуры [1–4]. Позднее найдено, что ДЭБ и другие диэтильные производные в присутствии, например, комплексов кобальта образуют в процессе поликондукторизации полимеры с ароматическими группами в основной цепи [5–7]. Сополимеризация моно- (ФА) и диэтильных производных (ДЭБ) позволяет регулировать разветвленность образующихся продуктов типа I. В действительности реализуется, по-видимому, более сложная структура, чем I. Так, при изучении сополимеризации ДЭБ с ФА на катализитической системе $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al - TiCl_4$ установлено [8], что растворимые продукты сополимеризации, вне зависимости от исходного мольного соотношения мономеров и компонентов катализитической системы, наряду с фениленовыми фрагментами I содержат полиеновые участки II.



где $R = C_6H_5$ (Ia), $n-C_6H_4C \equiv CH$ (Iб), $C_6H_4C \equiv CH$ (Iв), C_6H_5 (IIa), $n-C_6H_4C \equiv CH$ (IIб).

В данной работе сопоставлено изменение некоторых свойств синтезированных нами ранее сополимеров ДЭБ с ФА [8] в зависимости от соотношения входящих в макромолекулу структурных единиц типа I и II.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1, выход сополимеров и гомополимера ДЭБ составляет 40%. Во всех случаях (за исключением гомополимеризации ДЭБ) образуется смесь продуктов, которая может быть разделена на фракции, растворимые в эфире (Э), бензole (Б) и нерастворимую в органических растворителях (Н). Вне зависимости от взятого соотношения ДЭБ:ФА, фракции Э и Б имеют практически одинаковые значения молекулярного веса \bar{M}_n , однако заметно различаются по содержанию в макромолекуле тройных связей и полиеновых участков, концентрация которых возрастает с увеличением исходного количества ДЭБ.

Таблица 1

Характеристики сополимеров *n*-диэтилбензола с фенилацетиленом
(Продолжительность полимеризации 8 час., 60°)

Условное обозначение сополимера	Исходная концентрация, моль/л				Выход, %	Доля фракций в продукте, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	Найдено, %				Число связей С=СН на макромоль	Количество молей озона, присоединенное при озонолизе на единицу веса полимера $n \cdot 10^2$ ***
	ДЭБ	ФА	Al(iso-C ₄ H ₉) ₃	TiCl ₄				C	H	Cl	зола		
C-1	0,26	1,04	0,0167	0,0334	42,7	С 8,0 * Э 20,7 Б 15,0 Н 13,2 **	7 14 50	— 91,79 92,45	— 6,65 6,54	— 0,58 0,75	— — —	0,5 0,5 1,5	— 0,2 0,2
C-2	0,24	0,48	0,0167	0,0334	40	Н 28,4 Б 37,3 Н 34,3	12 45 0,09	92,43 92,32 91,40	6,19 6,37 6,39	0,57 0,71 1,18	— — 1,91	— 1,2 2,0	— 0,4 0,4
C-3	0,26	0,13	0,0167	0,0334	34	Э 16,4 Б 36,2 Н 47,2	13 46 —	— 91,73 88,39	— 6,72 5,88	— 0,9 3,58	— — 2,50	— 1,4 3,6	— 0,6 0,7
ПД-4	0,25	—	0,0300	0,0600	40	Н 100	—	—	—	—	—	—	—

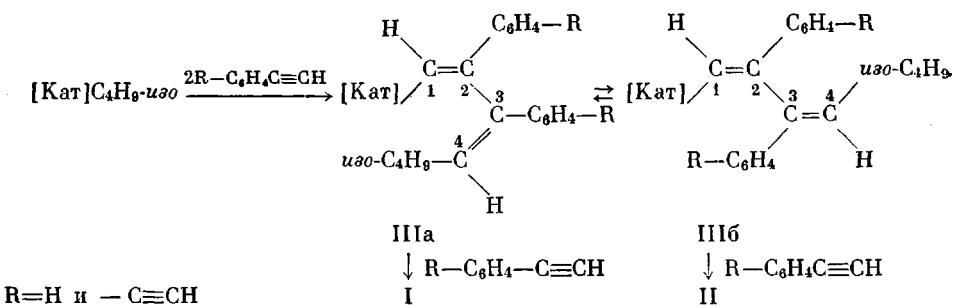
* Выделена высаживанием маточника эфирной фракции в этиловый спирт.

** 43,1% от этого количества составляет смола с $\bar{M}_n = 300-600$.

*** Константа скорости присоединения озона к сополимеру составляет $2 \cdot 10^2$ л/моль·сек.

О наличии в сополимерах наряду с полифениленовыми полиеновыми фрагментов свидетельствуют результаты озонолиза: ни один сополимер не озонировался нацело; во всех случаях константа скорости присоединения озона соответствовала таковой при озонировании полиеновых цепей в полифенилвинилене. Количество озона, присоединившегося на единицу веса сополимера, повышалось с увеличением доли ДЭБ (табл. 1).

Направление полимеризации ацетиленовых соединений в сторону образования линейных (полиеновых) или циклических (ароматических) структур определяется типом раскрытия тройной связи [9], который зависит от природы мономера, каталитической системы и условий проведения реакции. При *транс*-раскрытии тройной связи из-за невозможности *транс-цис*-изомеризации по отношению к образовавшейся двойной связи образуются линейные полиены. При *цис*-раскрытии тройной связи возможно образование *цис-s*-цисоидной (IIIa) и *цис-s*-трансоидной (IIIb) конформаций, причем первая ответственна за образование циклических, а вторая — линейных фрагментов. В выбранных условиях при гомополимеризации ФА ($R=H$) преобладает процесс его циклотримеризации, что свидетельствует в пользу *цис*-раскрытия тройной связи и свободного вращения вокруг одинарной связи C_2-C_3 . При сополимеризации ФА с ДЭБ ($R=n-C_6H_4C\equiv CH$) вращение вокруг связи C_2-C_3 затруднено вследствие образования разветвленных и спиральных структур, что увеличивает вероятность полиенизации. Рассмотренные представления подтверждаются экспериментальными фактами (табл. 1). Повышение концентрации ДЭБ затрудняет протекание процесса поликлотримеризации и создает условия для образования полиеновых участков. Напротив, повышение концентрации ФА уменьшает степень разветвленности сополимера, а следовательно, и долю полиеновых фрагментов в макромолекуле. Поскольку в данном случае ФА выступает в качестве монофункционального мономера, обрывающего цепь в результате реакции циклотримеризации, увеличение количества ФА приводит к снижению \bar{M}_n сополимера (табл. 1).



Рост концентрации тройных связей и доли полиеновых участков цепей, который наблюдается при увеличении концентрации ДЭБ, может быть обусловлен как структурами типа Iб, в, так и структурой типа IIб, что подтверждается обнаружением в продуктах озонолиза терефталевой кислоты и в продуктах деструкции нерастворимых фракций сополимеров и гомополимера различных ксилолов.

Результаты термомеханических исследований указывают на непосредственную связь температуры текучести T_g растворимых фракций сополимеров и процессов их структурирования при нагревании с концентрацией тройных связей в макромолекуле (рис. 1). По мере повышения концентрации тройных связей наблюдается потеря сополимерами текучести и образование нерастворимых продуктов при нагревании (табл. 2). При этом на термомеханических кривых отмечается лишь незначительный подъем при температурах выше 280° , который может быть связан с начинаяющимися процессами деструкции (рис. 1).

Поскольку степень сшивки сополимеров находится в прямой зависимости от концентрации тройных связей, ясно, что при их содержании менее одной на макромоль трудно ожидать образования нерастворимых продуктов. Действительно, при прогревании фракции С-1-Э растворимость сохраняется до момента разложения, хотя и наблюдается увеличение \bar{M}_n .

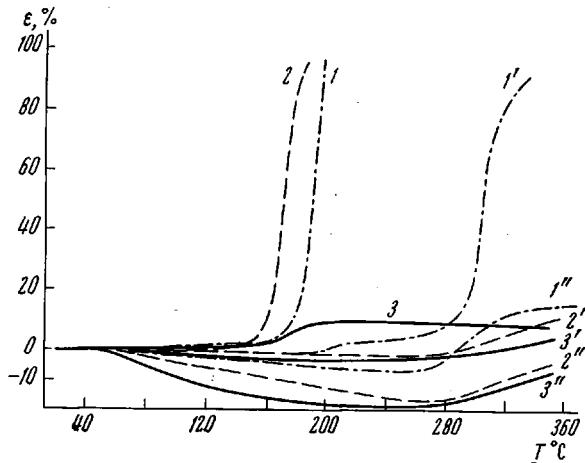


Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров С-1-Э (1), С-1-Б (1'), С-1-Н (1''); С-2-Э (2); С-2-Б (2'); С-2-Н (2''); С-3-Э (3), С-3-Б (3') и С-3-Н (3'')

(табл. 2). При концентрации тройных связей, большей единицы, но меньшей двух (С-1-Б и С-3-Э), образование нерастворимых фракций возможно только при достаточно высокой подвижности макроцепей. Поэтому процес-

Таблица 2

Влияние условий термической обработки сополимеров на выход нерастворимых продуктов

Сополимер	Температура прогрева на воздухе, °С *	Выход нерастворимых продуктов, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ растворимой фракции	$\frac{I_{1720}}{I_{1600}}$
С-1-Э	200	Растворим	15	0,135
	300	»	19,5	—
	300 **	»	36	—
С-2-Б	350 ***	43	8,4	—
	250	66	10	0,152
С-2-Э	250 **	90	25	—
	450	100	—	—
	200	72	22	—
С-2-Б	200 **	100	—	—
	250	80	—	—
	160	Растворим	13	—
С-3-Э	200	92	—	0,696
	250	100	—	—
С-3-Б	200	89	14	—

* В режиме ТГА.

** Прогрев в вакууме.

*** Образец после снятия ТМК.

сы структурирования происходят при температурах, превышающих T_g *. Дальнейшее повышение концентрации тройных связей в макромолекуле (С-2-Б, С-3-Б), связанное с увеличением доли ДЭБ в сополимере, увеличи-

* Для исследованных в данной работе сополимеров T_g совпадает с температурой стеклования.

вает число возможных контактов функциональных групп, и спшивка может происходить при ограниченной подвижности макроцепи (при температуре ниже T_g). Подтверждением участия тройных связей в образовании спищих структур является уменьшение или исчезновение в ИК-спектрах прогретых образцов полосы валентных колебаний тройной связи при 3300 см^{-1} и данные по растворимости прогретых продуктов (табл. 2).

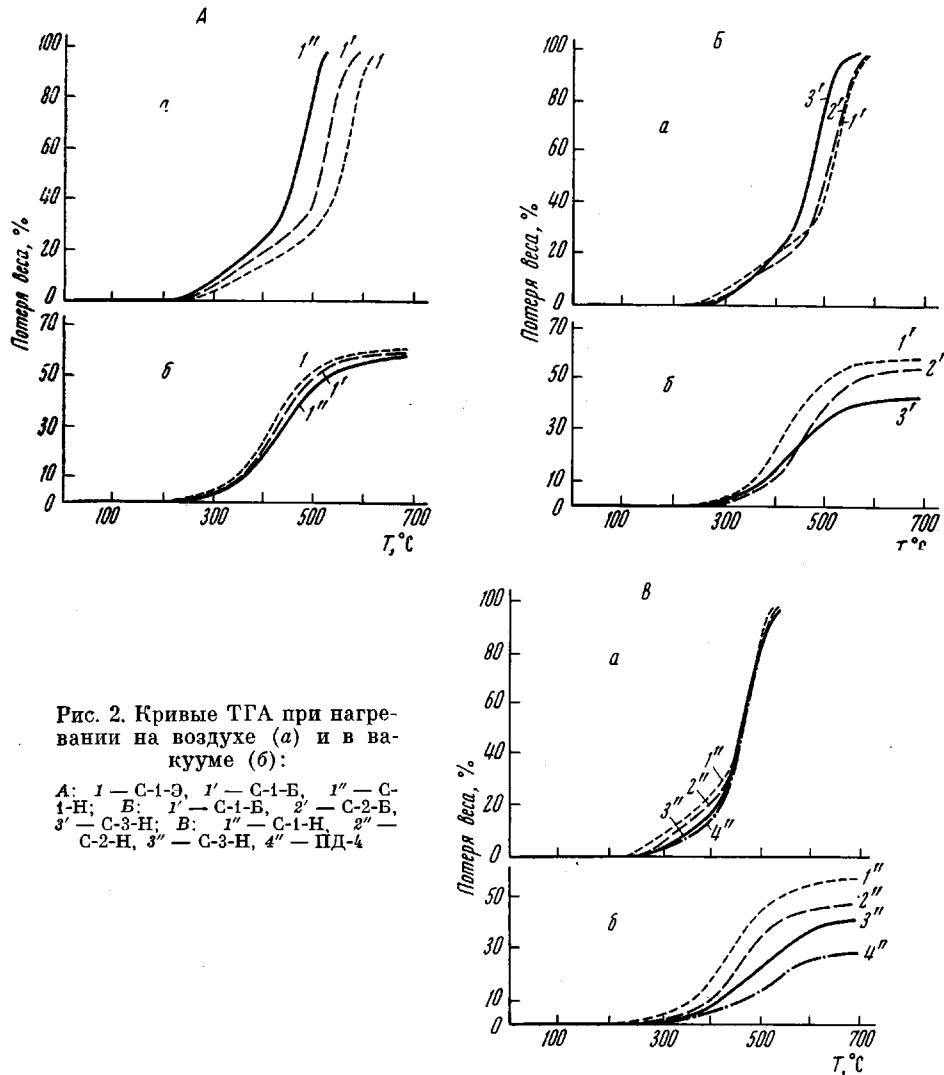


Рис. 2. Кривые ТГА при нагревании на воздухе (а) и в вакууме (б):

А: 1 — С-1-Э, 1' — С-1-Б, 1'' — С-1-Н; Б: 1' — С-1-Б, 2' — С-2-Б, 3' — С-3-Н; В: 1'' — С-1-Н, 2'' — С-2-Н, 3'' — С-3-Н, 4'' — ПД-4

Нерастворимые фракции представляют собой спищие структуры уже в исходном состоянии. При термомеханическом исследовании таких фракций при $50-60^\circ$ начинает проявляться обратный ход кривых, который может быть вызван релаксацией внутренних напряжений и связан с условиями приготовления образцов и снятия термомеханической кривой [10].

Несмотря на отмеченную выше корреляцию между количеством тройных связей в макромолекуле и ее способностью к образованию нерастворимых продуктов, полиеновые фрагменты также могут принимать участие в образовании спищих структур. Действительно, при нагревании (250°) на воздухе карборанового производного С-3-Б, полученного при взаимодействии С-3-Б с декабораном (т. е. сополимера, в котором отсутствуют тройные связи), получено 60% нерастворимой части (контрольный опыт с С-3-Б дал 100% нерастворимой части).

Как видно из рис. 2, A, для всех фракций сополимера С-1 характер кривых одинаков. При деструкции на воздухе выделяются два участка — начальный, характеризующийся сравнительно небольшими скоростями изменения веса, и участок, на котором наблюдается прогрессирующий распад сополимеров. При проведении ТГА в вакууме по мере повышения температуры отмечается уменьшение скорости весовых потерь и образование стабильного остатка. Для остальных сополимеров характер ТГА аналогичен. Во всех случаях наблюдается смещение кривых в сторону более низких температур при нагревании на воздухе и увеличение доли стабильного остатка в вакууме при переходе от фракции Э к Б и Н. Подобная картина наблюдается и для одинаковых фракций различных сополимеров (рис. 2, B). По мере увеличения доли ДЭБ кривые ТГА на воздухе все больше сдвигаются влево и при переходе к нерастворимым образцам запределяются у кривой ТГА гомополимера ДЭБ (рис. 2, B).

Ухудшение термоокислительной стабильности и вместе с тем уменьшение весовых потерь в вакууме и инертной атмосфере при переходе к нерастворимым продуктам наблюдалось и ранее для полиариленов [11, 12]. При анализе этого явления прежде всего следует учитывать структурные изменения, происходящие в процессе нагревания образцов. Как видно из табл. 2 и рис. 2, A, B, еще до того момента, когда на кривых ТГА отмечается выделение летучих, сополимеры существенно изменяются: в растворимых фракциях образуется значительная доля нерастворимых продуктов. Чем больше сплитых структур накапливается в сополимерах к моменту начала изменения веса образцов, тем больше смещение влево кривых ТГА при нагревании на воздухе. Такая зависимость может быть объяснена специфическими свойствами полимеров с системой сопряжения. Известно, что последние с повышением температуры легко переходят в возбужденное состояние, проявляя повышенную реакционную способность по отношению к радикальным и электрофильным реагентам (в частности, к кислороду [13]). Влияние кислорода на деструкцию сополимеров оказывается уже при сравнительно невысоких температурах, еще до момента выделения летучих. Как видно из табл. 2, при прогревании сополимеров до 200–250° на воздухе выход нерастворимых продуктов меньше, чем при прогревании в вакууме, а \bar{M}_n растворимой части ниже \bar{M}_n исходного сополимера. На взаимодействие сополимера с кислородом указывают и данные ИК-спектроскопии — возвращает концентрация карбонильных групп с прогревом (табл. 2). При дальнейшем повышении температуры из-за увеличения количества спивок повышается жесткость макромолекул и, следовательно, уменьшается подвижность радикальных центров, затрудняется их рекомбинация, что способствует увеличению скорости термоокислительной деструкции.

Наоборот, в вакууме процессы структурирования приводят к образованию термически устойчивых продуктов. Наблюдаемые в начальный период весовые потери находятся в прямой зависимости от степени спшивки первичных структур и связаны с долей ДЭБ в сополимере. Анализ продуктов распада сополимеров в вакууме показал, что они в основном (более 80%) состоят из низкомолекулярных фрагментов цепей с \bar{M}_n от 270 до 500 (при переходе от ПД-4 к С-1-Н). В жидких продуктах деструкции, конденсирующихся в ловушке, содержатся бензол, толуол, фенилацетилен, стирол. Для нерастворимых фракций (при анализе одинаковых с растворимыми навесок) характерно, как и для ПД-4, присутствие в жидких продуктах различных ксилолов. В газообразных продуктах обнаружены метан, этан и в небольших количествах пропан, этилен и ацетилен.

На связь жесткости макромолекул сополимеров с концентрацией в них радикальных центров указывают, возможно и результаты, полученные методом ЭПР (табл. 3). Спектры ЭПР * всех исследованных образцов пред-

* Спектры ЭПР сняты Т. И. Вакульской, которой авторы выражают искреннюю благодарность.

Таблица 3

Изменение парамагнитных характеристик сополимеров *n*-диэтилбензола с фенилацетиленом при увеличении температуры обработки

Сополимер	Температура обработки на воздухе, °C	С/Н	Результаты ЭПР-спектроскопии			
			в вакууме		на воздухе	
			N, спин/г	ΔH, гс	N, спин/г	ΔH, гс
С-1-Б	—	14,5	$2,1 \cdot 10^{17}$	7,8	—	—
	250	14,6	$1,5 \cdot 10^{18}$	7,5	$1,9 \cdot 10^{18}$	7,3
	400	—	$4,5 \cdot 10^{19}$	6,5	$4,5 \cdot 10^{19}$	6,5
	700*	25,6	$2,9 \cdot 10^{20}$	1,0	$1,2 \cdot 10^{20}$	10,5
С-1-Н	—	—	$2,8 \cdot 10^{17}$	7,5	—	—
	250	15,7	$2,3 \cdot 10^{18}$	7,0	$2,8 \cdot 10^{18}$	7,0
	700*	27,4	$5,2 \cdot 10^{20}$	0,25	—	—
С-2-Э	—	14,9	$6,5 \cdot 10^{16}$	6,0	$9,2 \cdot 10^{16}$	7,0
	250	14,9	$4,2 \cdot 10^{17}$	6,5	$5,2 \cdot 10^{17}$	8,0
	400	—	$1,0 \cdot 10^{19}$	6,0	$1,4 \cdot 10^{19}$	6,3
	450	—	$3,4 \cdot 10^{19}$	6,5	$4,1 \cdot 10^{19}$	7,7
С-2-Б	—	14,5	$4,5 \cdot 10^{17}$	7,5	$5,7 \cdot 10^{17}$	8,0
	250	—	$2,5 \cdot 10^{18}$	7,0	$2,8 \cdot 10^{18}$	7,0
	400	—	$6,3 \cdot 10^{19}$	5,3	$6,9 \cdot 10^{19}$	5,0
С-2-Н	—	14,3	$3,0 \cdot 10^{17}$	—	—	—
	250	17,0	$3,1 \cdot 10^{18}$	6,8	$3,8 \cdot 10^{18}$	6,9
	470	—	$3,9 \cdot 10^{21}$	7,0	$4,1 \cdot 10^{21}$	7,2
С-3-Э	—	13,7	$5,4 \cdot 10^{16}$	7,5	$6,2 \cdot 10^{16}$	8,2
	250	14,8	$2,3 \cdot 10^{18}$	7,8	$2,6 \cdot 10^{18}$	8,0
	400	—	$5,6 \cdot 10^{20}$	6,5	$5,3 \cdot 10^{20}$	7,0
	450	—	$2,2 \cdot 10^{20}$	4,7	$5,6 \cdot 10^{19}$	10,5
ПД-4-Н	250	15,1	$3,1 \cdot 10^{18}$	6,5	$3,3 \cdot 10^{18}$	7,0
	450	—	$7,0 \cdot 10^{20}$	5,5	$2,6 \cdot 10^{20}$	9,2
	700*	—	$9,4 \cdot 10^{19}$	1,5	$4,1 \cdot 10^{19}$	5,2

* Обработку проводили в вакууме.

ставляют собой узкий синглет с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона. Концентрация неспаренных электронов (N), измеренная в вакууме и на воздухе, всегда возрастает в продуктах пиролиза с увеличением температуры обработки. При этом она возрастает при одних и тех же температурах обработки для фракций одинакового \bar{M}_n при переходе от С-1 к С-2, С-3 и ПД-4 или с ростом \bar{M}_n фракций для каждого типа полимеров (например, в ряду С-2-Э, С-2-Б и С-2-Н). Иными словами, рост концентрации неспаренных электронов коррелирует с увеличением содержания тройных связей в исходных образцах и подтверждает влияние жесткости каркаса полимера на подвижность радикалов и их способность к рекомбинации. Ширина линии (ΔH), измеренная в вакууме и на воздухе, как правило, уменьшается с ростом температуры обработки образцов. Доступ воздуха мало изменяет или несколько уширяет линию поглощения по сравнению с измеренной в вакууме.

Экспериментальная часть

ДЭБ получали по методике [14], перекристаллизовывали из этилового спирта и многократно сублимировали при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-2}$ мм. ФА, очищенный по методике [9], имел чистоту 99,9% (по данным ГЖХ). Растворители и компоненты катализитической системы очищали стандартным образом.

Катализатором служила система $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al - TiCl_4$ при мольном соотношении $Al/Ti=0,5$. Сополимеризацию проводили в трехгорлых реакторах под аргоном при 60° в течение 8 час.

Процесс обрывали давлением смеси метанол:вода:конц. $\text{HCl}=5:2:1$ (по объему). Бензольный слой промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и после отделения нерастворимого полимера упаривали, а остаток высаживали в метанол (10:1). Выделенный сополимер экстрагировали эфиром, и эфирную вытяжку высаживали в метанол, выделяя фракцию Э. Остаток после экстракции эфиром растворяли в бензоле и высаживали в метанол, получая фракцию Б.

Определение M_n проводили по методике [15].

Концентрацию монозамещенных тройных связей определяли по интенсивности полосы поглощения при 3300 см^{-1} .

Озонирование и определение количества присоединившегося озона проводили по методу [16] при -20° .

Термомеханические исследования полимеров проводили на приборе [17] при удельной нагрузке $0,8 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости нагревания $100 \text{ град}/\text{час}$. Образцы в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 2–3 мм готовили прессованием под давлением $1500–2500 \text{ кг}/\text{см}^2$.

ТГА проводили на автоматических термовесах типа АТВ-2 [18] (на воздухе) и ВТВ-1 (в вакууме) при непрерывном подъеме температуры со скоростью $3 \text{ град}/\text{мин}$. Навески составляли 50–70 мг, при анализе продуктов распада 220–230 мг. Тяжелые фракции продуктов распада смывали со стенок кварцевой трубы бензолом, жидкие продукты из ловушки — ацетоном.

Хроматографический анализ жидких продуктов деструкции проводили на приборе «Хром-3» при 100° , газ-носитель гелий ($3 \text{ л}/\text{час}$), детектор пламенно-ионизационный. Колонку (длина 2 м, диаметр 5 мм) заполняли хромосорбом (16 г) с панесенным на него апизоном (1,6 г). Газообразные продукты делили при 50° на колонке (длина 3 м, диаметр 5 мм), заполненной силикагелем марки АСМ.

Спектры ЭПР регистрировали на приборе THN-252 фирмы «Thomson» с чувствительностью $5 \cdot 10^{10} \text{ спин}/\text{гс}$ и разрешающей способностью не ниже 10^{-5} .

Реакцию сополимеров с декабораном проводили по методике [19].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Авт. свид. 129330, 1959; Бюлл. изобретений, 1960, № 12.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Авт. свид. 191800, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
3. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7–8, 139.
4. М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2450.
5. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Авт. свид. 309606, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 22.
6. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 201, 112, 1971.
7. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Высокомолек. соед., Б13, 873, 1971.
8. В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1187.
9. Г. И. Банцирев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2705.
10. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б13, 318, 1971.
11. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская. Высокомолек. соед., А12, 2351, 1970.
12. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., А12, 2541, 1970.
13. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карапачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
14. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 793, 1963.
15. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтилис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
16. С. Д. Разумовский, Г. И. Банцирев, М. И. Черкашин, Г. Е. Заиков, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 206, 1971.
17. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
18. Л. Н. Гальперин, Ж. физ. химии, 36, 2294, 1962.
19. G. F. D'Alilio, R. C. Evers, J. Polymer Sci., 5, A-1, 999, 1967.