

УДК 541.64:547.46'054

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЬМИДА
И N-ФЕНИЛМАЛЬМИДА С НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩИМИСЯ
КОМПОНЕНТАМИ В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Л. А. Петрухно, В. С. Иванов

Исследовано влияние на радиационную твердофазную полимеризацию мальмиды и N-фенилмальмиды различных добавок, образующих с мономерами эвтектические смеси. Увеличение числа структурных дефектов в мономерных кристаллах путем введения несокристаллизующейся добавки или быстрым охлаждением расплава приводит к значительному увеличению скорости твердофазной полимеризации. Замедляющее действие бензохинона на твердофазную полимеризацию мальмиды и N-фенилмальмиды в результате сравнения с влиянием сукцинимида и ароматических добавок, не относящихся к типичным радикальным ингибиторам, интерпретировано в пользу радикального механизма полимеризации этих мономеров в твердой фазе. Отмечены особенности протекания полимеризации в двухфазных системах; установлено, что скорость полимеризации в таких системах увеличивается в присутствии кристаллов мономера.

Знание механизма процессов твердофазной полимеризации и их кинетических закономерностей связано с информацией о природе инициирующих центров и влиянии структурных дефектов. Для индивидуальных мономеров решение этих вопросов имеет свою специфику и требует разнообразных методов [1—3]. Одним из них, более общим, является метод введения второго компонента (сомономера, ингибитора, инертной добавки) [4, 5]. В этом случае образование твердых растворов, где происходит равномерное распределение компонентов,— явление довольно редкое [6—8], чаще образуются бинарные системы мономер — добавка «евтектического» типа [4, 5, 9]. Исследования радиационной твердофазной полимеризации мономеров в таких системах многочисленны и разнообразны, несмотря на то, что вследствие неравномерного распределения в твердом теле ингибитор может оказаться изолированным от кристаллических областей, где происходит рост цепи, и поэтому неэффективным. Подобным же образом состав сополимеров в большей степени зависит от состава эвтектики, чем механизма процесса [10—12].

Интерес к бинарным системам обусловлен не только указанными выше возможностями выяснения природы инициирующих центров и влияния структурных дефектов на полимеризацию, но и тем, что твердофазная сополимеризация позволяет получать новые по составу сополимеры [10—12], а иногда и проводить совместную полимеризацию мономеров, не полимеризующихся в отдельности в твердом состоянии [13].

Исследования полимеризации в бинарных системах при температуре выше точек плавления эвтектики, когда существуют две фазы (кристалл — расплав), не столь многочисленны, однако в них продемонстрирована определяющая роль реакции полимеризации на поверхности раздела фаз [14, 15].

В настоящей работе исследовано влияние неполимеризующихся добавок: сукцинимида (СИ), бензохинона (БХ), дифенила (ДФ), нафталина (НФ) и флуорена (ФЛ) — на радиационную твердофазную полимеризацию имидов малеиновой кислоты: мальмиды (МИ) и N-фенилмальмиды (ФМИ).

Выбор вышеуказанных добавок обусловлен следующим. Замедляющее действие БХ на твердофазную полимеризацию группы мономеров, кристаллы которых некогерентны с полимерной фазой (т. е. ориентация макромолекул не коррелирует с какой-

либо из осей мономерного кристалла) может быть интерпретировано в пользу радиального механизма [5, 16]. А поскольку для таких мономеров характерно образование аморфного полимера, S-образный характер кинетических кривых твердофазной полимеризации и ускоряющее влияние структурных дефектов, то в отношении исследуемых мономеров (МИ и ФМИ) для дальнейшей интерпретации влияния БХ на процесс в твердой фазе требовалось выяснить вид кинетических кривых и влияние структурных дефектов кристаллов, увеличение числа которых достигается как при введении несокристаллизующейся добавки (например, СИ — насыщенный аналог МИ), так и быстрым охлаждением расплава мономера.

В связи с тем, что ароматическая природа БХ обусловливает вероятность передачи энергии, приводящей к изменению радиационно-химических условий полимеризации [17], необходимо было изучить влияние на полимеризацию МИ и ФМИ добавок ароматических соединений (ДФ, НФ, ФЛ), не относящихся к разряду типичных радикальных ингибиторов.

Наряду с радиационной полимеризацией указанных бинарных систем в твердой фазе была изучена их полимеризация при температуре выше эвтектической, когда существуют две фазы — жидкая и твердая.

Ранее нами сообщено о радиационной полимеризации МИ и ФМИ в бинарных смесях с ФЛ и ДФ [18, 19]; однако процесс в твердой фазе проводили при довольно высокой температуре (~на 5° ниже т. пл. эвтектики). В настоящей работе твердофазная полимеризация МИ и ФМИ в бинарных системах изучена при более низкой температуре (на 25° ниже т. пл. эвтектики), что позволило полностью избежать нежелательных явлений, связанных с возможностью подплава смеси в ходе полимеризации.

Экспериментальная часть

БХ очищали возгонкой; т. пл. 114,6°; СИ, полученный по методике [20], перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 125,6°; НФ — марки х.ч. Очистка и характеристики остальных исходных веществ, методика приготовления смесей, их термического и рентгенофазового анализов, а также радиационной обработки приведены в [18, 19]. Кристаллы мономеров разного размера и качества получали медленной кристаллизацией из растворов в этилацетате (МИ) и этиловом спирте (ФМИ), или быстрым охлаждением расплава в жидком азоте.

Скорость полимеризации мономеров в расплаве двухфазных систем рассчитывали, как в работах [14, 15], из начальных участков кинетических кривых (чтобы преенебречь влиянием полимера) при учете, что на скорость полимеризации мономера в твердой фазе расплав не влияет (это подтверждено опытом на системе мономер — расплав мономера — БХ, где скорость полимеризации равнялась скорости полимеризации мономера в отдельной твердой фазе).

Результаты и их обсуждение

Твердофазная полимеризация. МИ и ФМИ образуют эвтектические смеси со всеми изученными добавками. На рис. 1 представлены диаграммы фазового состояния некоторых из изученных систем (фазовые диаграммы остальных систем опубликованы ранее [18, 19]).

Кинетические кривые полимеризации кристаллических МИ и ФМИ определяли при 40°, т. е. при той же температуре, при которой проводили изучение влияния добавок на твердофазную полимеризацию. Что же касается известных в литературе кинетических кривых полимеризации МИ и ФМИ, то воспользоваться ими не представилось возможным, так как они были сняты при других условиях [21, 22]. Как видно из рис. 2, полученные кинетические кривые имеют S-образный характер: на первоначальной стадии полимер образуется с небольшой и постоянной скоростью, которая начинает увеличиваться после 3,2%-ного превращения у МИ и 9,0% — у ФМИ. По линейному характеру индукционного периода можно предположить, что в течение этого времени реакция происходит в еще недостаточно дезориентированных кристаллах. Только после появления в кристаллах достаточного количества дефектов в результате образования полимера скорость заметно увеличивается.

При использовании основного уравнения автокатализа

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \text{ или } w = \frac{dX}{dt} = kX^m(1-X)^n, \quad (1)$$

где w — скорость реакции; k — константа скорости; $X=x_i/x_\infty$ (x_i — мольная доля мономера, превращенного в полимер, в i -ый момент времени, x_∞ — предельная конверсия); m и n — порядок реакции, нами эмпирически были определены значения m и n согласно схеме расчета, предложенной Тюдешем [23].

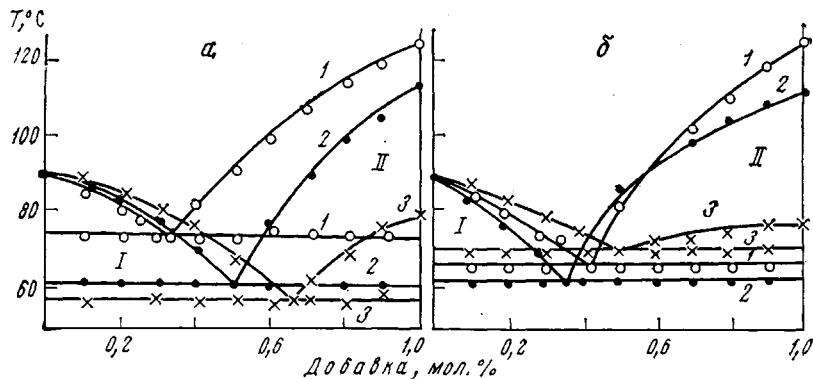


Рис. 1. Фазовые диаграммы бинарных систем на основе ФМИ (а) и МИ (б) с добавками СИ (1), БХ (2) и НФ (3)

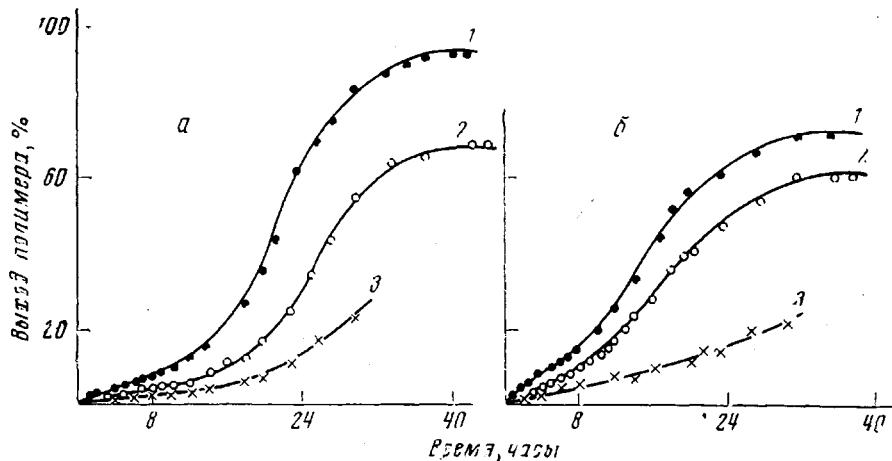


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации МИ (а) и ФМИ (б) в твердой фазе в присутствии СИ и БХ (эвтектические смеси), 40°, мощность дозы 4,2 Мрад/час:
а: 1 — 43 мол. % СИ, 2 — чистый мономер, 3 — 34 мол. % БХ; б: 1 — 35 мол. % СИ, 2 — чистый мономер, 3 — 50 мол. % БХ

Выбор этой схемы расчета для определения уравнения скорости автокатализической полимеризации МИ и ФМИ обусловлен тем, что границы применения уравнений, выведенных теоретически [1, 24], в значительной степени сужены из-за неучета специфики процесса в твердой фазе и многочисленных допущений (стационарность процесса, первый порядок реакции).

Значения m и n определяли из линейных зависимостей $\lg w - \lg X$ для низких концентраций ($w=kX^m$); для высоких концентраций полимера $\lg w - \lg(1-X) = (w=n \lg(1-X) + \lg k)$; значения w определяли графическим дифференцированием. Для МИ $m=^{3/2}$, $n=1$; для ФМИ $m=1$, $n=^{1/2}$.

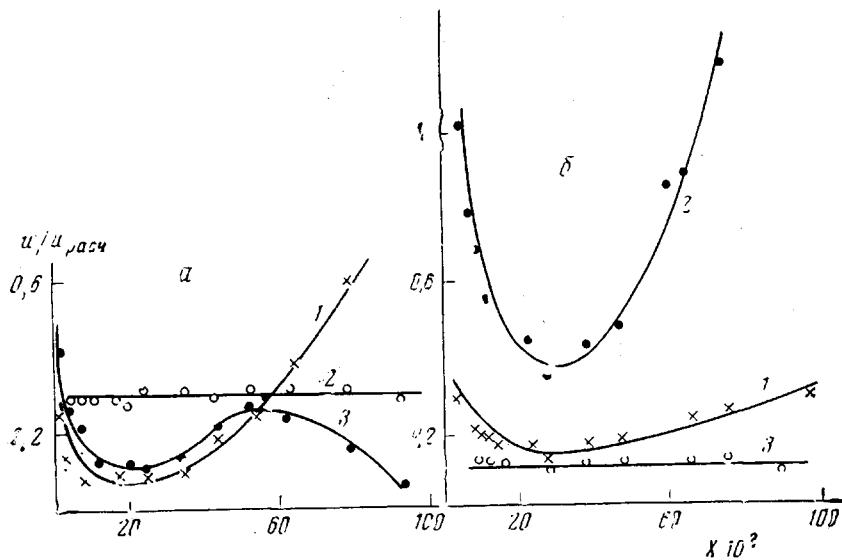


Рис. 3. Зависимость $w/w_{\text{расч}}$ от конверсии МИ (а) и ФМИ (б) при $m=1$ (1, 3) и $3/2$ (2) и $n=1$ (1, 2) и $1/2$ (3)

Для проверки значений порядка реакции была рассчитана функция $w_{\text{расч}} = X^m(1-X)^n$ и получены величины $w_{\text{эксп}}/w_{\text{расч}}$ для ряда конверсий. Согласно уравнению (1), эти соотношения не должны зависеть от конверсии, если в расчете использованы значения m и n , соответствующие реальному процессу. В случае МИ расчет был выполнен для следующих пар m и n : $3/2-1$ (согласно графически найденным значениям); $1-1$ (соответствует значениям m и n в уравнении Каргина – Кабанова [1]); $1-1/2$ (m и n , найденные нами для ФМИ).

Таблица 1

Зависимость выхода полимера от качества мономерных кристаллов
(Мощность дозы 3,9 Мрад/час;
поглощенная доза 2 Мрад)

T, °C	Выход полимера, %			
	МИ		ФМИ	
	крупные	мелкие	крупные	мелкие
50	0,7	1,4	2,3	3,9
60	1,2	2,6	3,2	4,3
70	1,7	3,5	4,1	6,5

Как видно из рис. 3, а, выбор пары $3/2-1$ правилен. Для ФМИ пара $1-1/2$ также удовлетворяет требованию постоянства (рис. 3, б), в отличие от комбинаций $1-1$ и $3/2-1$.

Интегрируя уравнение $w=kX^{1/2}$ · $(1-X)$ для МИ, получаем

$$kt = -\frac{2}{\sqrt{X}} + \ln \frac{1+\sqrt{X}}{1-\sqrt{X}};$$

уравнение $w=kX(1-X)^{1/2}$ для ФМИ после интегрирования принимает вид

$$kt = \ln \frac{1-\sqrt{1-X}}{1+\sqrt{1-X}}$$

Представив эти уравнения в линейной форме, получаем значения $k=2$ для МИ и $k=1,5$ для ФМИ (рис. 4).

Следует заметить, что уравнение (1), из-за своего общего характера не отражает механизм процесса. В случае твердофазной полимеризации полимер вряд ли оказывает химическое влияние на ускорение. Несомненно, здесь имеет место физический автокатализ: образующийся полимер благоприятно влияет на свойства твердой матрицы — приводит к увеличению числа дефектов, на которых может произойти зарождение полимерной фазы. Таким образом, полимер стимулирует ускорение полимеризации,

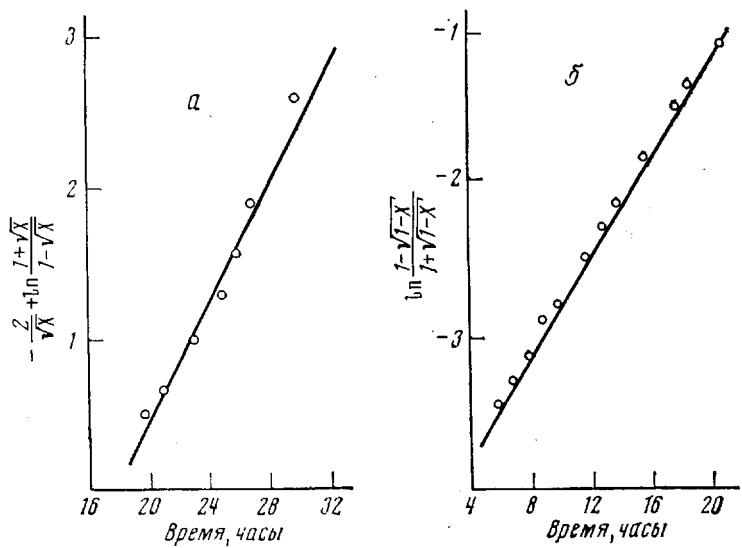


Рис. 4. Зависимость конверсии МИ (а) и ФМИ (б) от времени облучения в линейной форме

а это означает, что порядок реакции не может быть определен как число участвующих в реакции молекул; следовательно, m и n не обязательно должны быть целыми числами.

Увеличение числа структурных дефектов может быть достигнуто путем кристаллизации мономеров в условиях быстрого охлаждения расплава или введения несокристаллизующихся примесей.

Из табл. 1 видно, что скорость полимеризации мелких кристаллов заметно возрастает по сравнению с крупными.

При полимеризации мономеров в твердых бинарных системах с СИ отмечено заметное увеличение скорости процесса (рис. 2). Для сравнения влияния добавок на жидкко- и твердофазную полимеризацию была проведена полимеризация в жидкой фазе в присутствии каждой из добавок (рис. 5). Радиационная жидккофазная полимеризация МИ и ФМИ протекает по радикальному механизму [21, 22]. СИ не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации в жидкой фазе, остальные добавки замедляют процесс, что связано с их ингибирующим действием [25] и способностью выступать в роли агентов передачи энергии [17].

При кристаллизации расплава смеси мономер — добавка при температуре, близкой к температуре плавления эвтектики, образуются крупные кристаллы одного из компонентов, которые вкраплены в тонкую смесь кристаллов эвтектики [26]. Чем больше последних в полимеризуемой смеси по сравнению с крупными кристаллами мономера, тем выше скорость полимеризации (табл. 2). Содержание кристаллов эвтектической смеси по сравнению с крупными кристаллами мономера увеличивается с ростом концентрации добавки СИ в смеси вплоть до эвтектического состава. Однако при дальнейшем увеличении СИ весь мономер находится в эвтектике и поэтому продолжающееся изменение состава смесей уже не вносит изменений в качество мономерных кристаллов, вследствие чего скорость полимеризации остается постоянной.

Следовательно, изменение скорости полимеризации МИ и ФМИ обусловлено существованием в полимеризуемой системе наряду с крупными кристаллами мелких мономерных кристаллов эвтектической смеси, которые, являясь наиболее дефектными (наибольшая гетерогенная поверхность соприкосновения кристаллов), и ответственны за увеличение скорости процесса.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что радиационная полимеризация кристаллических мономеров вдали от их температуры плавления начинается на поверхности кристаллов и в местах структурных дефектов [1, 27]. Однако влияние дефектов не ограничивается ускорением стадии инициирования и роста, так как на дефектах может произойти обрыв растущей цепи, что приведет к замедлению

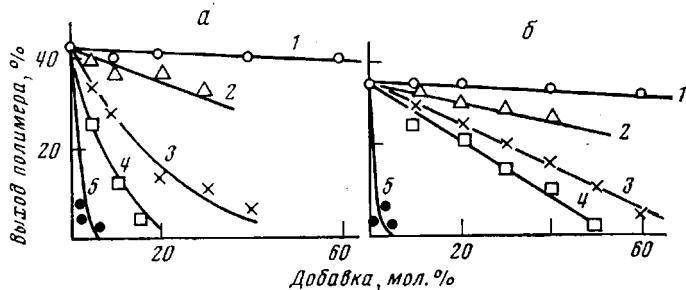


Рис. 5. Влияние добавок СИ (1); ДФ (2); НФ (3); ФЛ (4) и БХ (5) на жидкофазную полимеризацию МИ (а) и ФМИ (б), 95°, мощность дозы 1,5 Мрад/час; поглощенная доза 1,5 Мрад

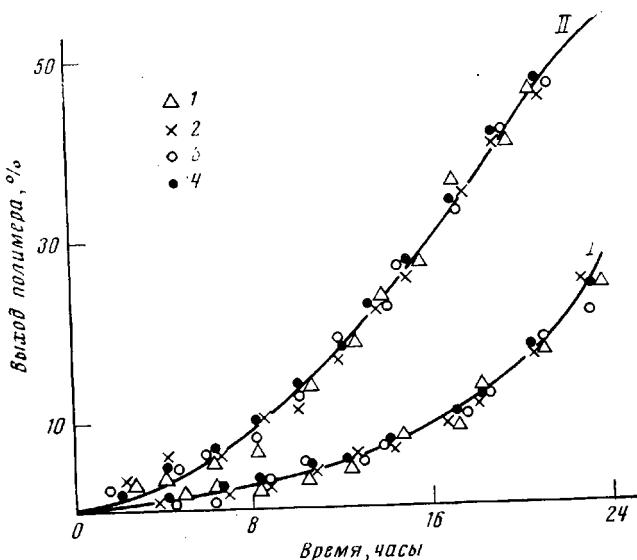


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации МИ (I) и ФМИ (II) в присутствии ДФ (1), НФ (2), ФЛ (3) (эвтектические смеси); 4 – чистый мономер, 40°, мощность дозы 4,2 Мрад/час

процесса. Результирующее влияние дефектов зависит от того, превалирует ли в процессе полимеризации фактор ускорения или торможения, а это, в свою очередь, в значительной мере определяется степенью соответствия геометрии кристаллической решетки мономера и образующихся в ней макромолекул [1]. S-образный характер кинетических кривых, ускоряющее влияние структурных дефектов, аморфность полимеров свидетельствуют о том, что при твердофазной полимеризации МИ и ФМИ ведут себя подобно мономерам, кристаллическая решетка которых затрудняет полимеризацию [2]. Это дало нам возможность интерпретировать замедляющее действие БХ (рис. 2, табл. 2) в пользу радикального механизма, что согласуется с установленным радикальным механизмом пост-полимеризации ФМИ [28]. БХ, сильно ингибируя жидкофазную полимеризацию МИ и ФМИ (рис. 5), в твердой фазе только замедляет процесс: полимеризация

протекает даже при высоких концентрациях БХ (рис. 2). Это связано с тем, что ингибирующее действие БХ может проявляться только на границе соприкосновения с кристаллами мономера (отсюда и максимальное влияние в эвтектической смеси (табл. 2)) и что при введении в мономер несокристаллизующегося с ним БХ увеличивается число структурных дефектов, приводящих к ускорению полимеризации. Оба эти фактора ограничивают эффективность действия ингибитора радикальных процессов.

Известно, что ароматические добавки по отношению к неароматическим соединениям могут выступать как агенты передачи энергии возбуждения. Поэтому представлялось существенным выяснить, не является ли замедляющее действие БХ на радиационную полимеризацию следствием изменения этим соединением радиационно-химических условий процесса. Для того чтобы исследовать эту возможность, была проведена радиацион-

Таблица 2

Зависимость выхода полимера от содержания добавки
(40°; мощность дозы 4,2 Мрад/час; поглощенная доза
33,6 Мрад)

Добавка, мол.%	Выход, вес. %		Добавка, мол.%	Выход, вес. %	
	ПМИ	ПФМИ		ПМИ	ПФМИ
0	3,4	10,0			
Бензохинон					
Сукининимид					
20	5,4	12,0	20	2,8	8,0
35 *	—	14,1	34 *	2,0	—
43 *	7,1	—	50 *	—	6,8
60	7,2	14,3	60	1,9	6,7
70	7,0	14,0			

* Эвтектическая смесь.

ная полимеризация МИ и ФМИ в бинарных эвтектических системах с некоторыми ароматическими соединениями (ДФ, НФ и ФЛ), не являющимися типичными ингибиторами радикальных процессов. Отсутствие существенного изменения скорости твердофазной полимеризации МИ и ФМИ в присутствии ДФ, НФ и ФЛ (рис. 6) представляется как результат компенсации разнонаправленных действий этих добавок. С одной стороны, ускорение процесса, обусловленное увеличением структурных дефектов, с другой — замедление в силу их ароматической природы, аналогичное ингибираванию жидкофазной полимеризации (рис. 5). В данном случае сопоставление результатов влияния БХ и взятых ароматических добавок указывает на превалирующий радикально-акцепторный характер действия БХ при твердофазной полимеризации и, следовательно, на радикальный механизм полимеризации кристаллических МИ и ФМИ.

Все добавки не только изменяют скорость полимеризации в твердой фазе, но и длину цепи. Уменьшение значений характеристической вязкости полимеров (табл. 3) при твердофазной полимеризации в присутствии добавок, по-видимому, связано не только с передачей цепи на добавку, но и с вероятностью «встречи» растущей цепи с дефектом, в результате которой она временно или навсегда прекращает свой рост [1].

Полимеризация в двухфазных системах кристалл — жидкость. При температуре выше температуры плавления эвтектики в областях I и II (рис. 1) существуют две фазы: твердая и жидккая; в области I кристаллы мономера находятся в равновесии с расплавом, содержащем часть мономера и всю добавку; в области II — в твердой фазе добавка, в расплаве весь мономер и часть добавки.

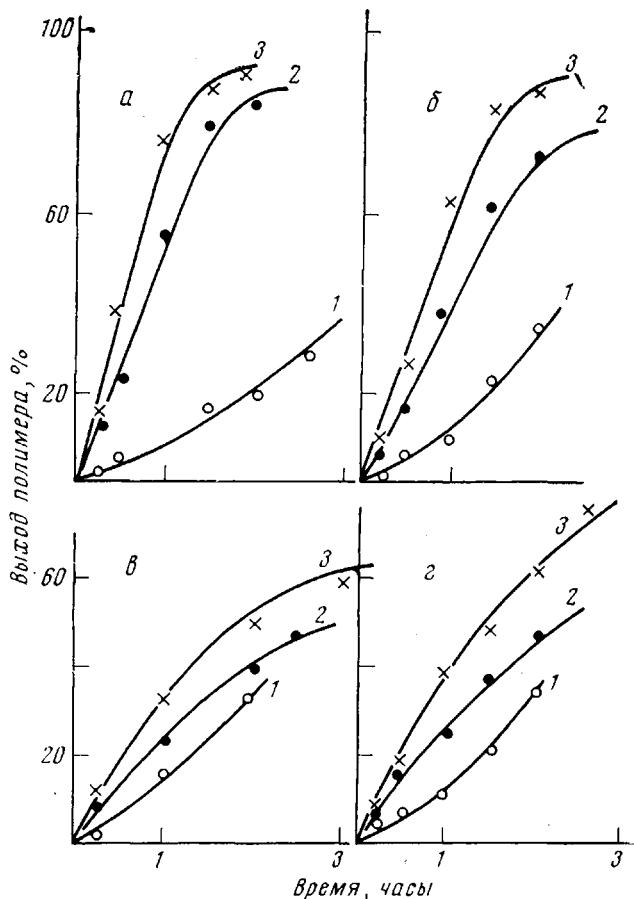


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации МИ (а, в) и ФМИ (б, г) в твердом состоянии (1, чистый мономер) и в бинарных смесях в расплаве (2) и в двухфазной системе (3). Мощность дозы 3,9 Мрад/час, температура 75 (а), 78 (б, в) и 87° (г)

Добавки, мол. %: а — СИ: 2 — 30, 3 — 9,8; б — СИ: 2 — 26, 3 — 16,2;
в — ФЛ: 2 — 15, 3 — 6; г — ФЛ: 2 — 28, 3 — 10,3

При радиационной полимеризации акриламида (АА) в двухфазных системах с различными добавками были обнаружены некоторые особенности [14, 15]. Так, скорость полимеризации АА в двухфазных системах выше скорости полимеризации в расплаве в отсутствие кристаллической

Таблица 3

Характеристическая вязкость полимеров МИ и ФМИ
(Твердофазная полимеризация в эвтектических смесях с добавками, 40°;
мощность дозы 4,2 Мрад/час)

Добавка	Количество добавки (мол. %) для		[η], дл/г		Добавка	Количество добавки (мол. %) для		[η], дл/г	
			ПМИ *	ПФМИ **				ПМИ	ПФМИ
	МИ	ФМИ							
Без добавки									
СИ	43	34	0,41	0,37	НФ	50	66	0,18	0,24
ДФ	77	65	0,27	0,32	ФЛ	48	37	0,16	0,23
			0,18	0,25	БХ	37	50	0,14	0,19

* Поглощенная доза 32 Мрад.

** Поглощенная доза 24 Мрад.

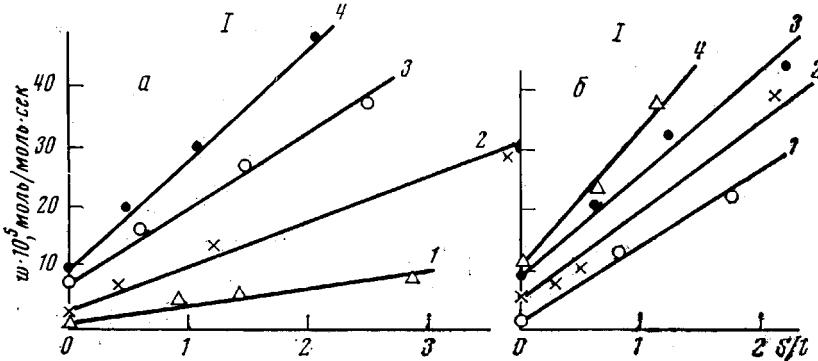
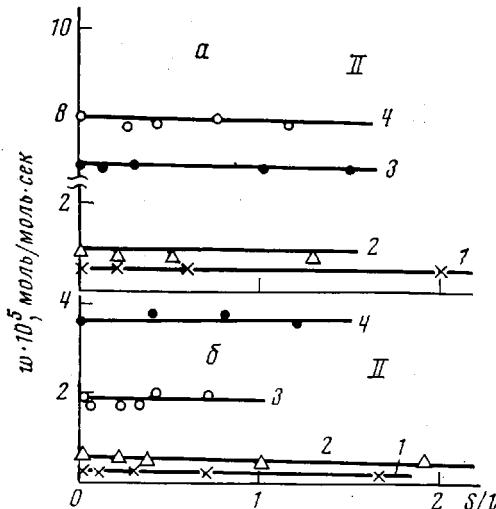


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации МИ (а) и ФМИ (б) в расплаве двухфазных систем от соотношения между твердой S и жидкой l фазами в областях I и II. Мощность дозы 3,9 Мрад/час:

а: 1 — ДФ, 65°, поглощенная доза 2 Мрад (I); НФ, 75°, 2 Мрад (II); 2 — НФ, 76°, 1 Мрад (I); ДФ, 65°, 2 Мрад (II); 3 — ФЛ, 87°, 1 Мрад (I); СИ, 75°, 1 Мрад (II); 4 — СИ, 75°, 1 Мрад (I); ФЛ, 87°, 1 Мрад (II); б: 1 — ФЛ, 78°, 1 Мрад (I); НФ, 65°, 3,9 Мрад (II); 2 — НФ, 75°, 1 Мрад (I); ДФ, 55°, 3,9 Мрад (II); 3 — СИ, 78°, 1 Мрад (I); ФЛ, 78°, 2 Мрад (II); 4 — ДФ, 75°, 1 Мрад (I); СИ, 78°, 1 Мрад (II)



фазы. В системе мономер — расплав скорость полимеризации АА определяется процессом, протекающим в слое жидкости, адсорбированной на поверхности кристалла. Этой закономерности не обнаружено для области II, в связи с чем высказано предположение, что эффективность поверхности раздела кристалл — жидкость определяется химической природой кристалла. Представлялось интересным выяснить, проявляются ли эти топохимические особенности полимеризации в двухфазных системах только в случае АА или носят более общий характер. С этой целью проводили полимеризацию МИ и ФМИ в двухфазных системах кристалл — жидкость и было установлено, что скорость полимеризации в системе мономер — расплав (область I) превышает скорость полимеризации в отдельных фазах. В качестве примера на рис. 7 приведены кинетические кривые полимеризации МИ и ФМИ в твердой фазе, двухфазной системе мономер — расплав и расплаве, состав которого отвечает составу жидкой фазы исследуемой двухфазной системы. Аналогичные кривые были получены и для остальных изученных бинарных систем.

Однако при проведении полимеризации в системе добавка — расплав (область II) не было замечено отличия скоростей процесса в двухфазной системе и расплаве — в пределах ошибки опыта они были равными. Общая скорость полимеризации в двухфазных системах зависит от вклада процессов, протекающих в кристалле (область I), объеме расплава и слое жидкости, адсорбированном на поверхности кристалла. На границе раздела фаз в адсорбированном слое, благодаря сочетанию упорядоченного расположения молекул мономера с их большой подвижностью, скорость полимеризации значительно выше, чем в объеме расплава. Это и опреде-

ляет увеличение скорости полимеризации в двухфазных системах «мономер — расплав». В области II не наблюдается ускорения полимеризации. По-видимому, здесь причина не в химической природе твердой фазы, как считают авторы работ [14, 15], а в том, что этой кристаллической фазой является сам мономер, на поверхности которого реализуются условия, очень напоминающие те, что создаются при фазовых превращениях.

С некоторым приближением можно рассчитать скорость полимеризации в расплаве (адсорбированном слое жидкости и объеме расплава) двухфазной системы. Зависимость скорости полимеризации мономеров в расплаве от соотношения количества твердой и жидкой фаз представлена на рис. 8. Как видно, скорость полимеризации мономеров в области II не зависит от содержания твердой фазы, в то время как в области I с увеличением содержания твердой фазы (мономер) увеличивается и скорость полимеризации в расплаве.

Полученные результаты удовлетворительно объясняются с точки зрения представлений о лабильных «заготовках» [1], возникновение которых в данном случае связано с существованием границы раздела между фазами, где правильное расположение молекул мономера способствует протеканию реакции в адсорбированном слое с высокой скоростью.

Авторы выражают глубокую признательность Д. Харди, К. Нитрай, И. Варга, В. Штейнгеру за ценные консультации и помочь в проведении части эксперимента в НИИ пластмассовой промышленности ВНР (г. Будапешт).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
1 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
2. М. А. Брук, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 42.
3. Y. Tabata, Polymerization Mechanism, N. Y., 1967, p. 283.
4. J. E. Herz, V. Stannett, Macromolec. Revs., 3, 12, 1968.
5. Gy. Hardy, J. Varga, G. Nagy, K. Nyitrai, E. Varga, Proceedings 2-nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, p. 539.
6. T. A. Faáner, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 45, 475, 1960.
7. Чен, Грабар, Химия и технол. полимеров, 1964, № 2, 29.
8. Gy. Hardy, K. Nyitrai, Acta chim. Acad. sci. hung., 65, 301, 1970.
9. Gy. Hardy, Plaste und Kautschuk, 16, 723, 1969.
10. Y. Tabata, Y. Hashizuma, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 3649, 1964.
11. Gy. Hardy, J. Varga, G. Nagy, Makromolek. Chem., 85, 58, 1965.
12. Gy. Hardy, E. Boros-Gyevi, L. Koronzay, Magyar kém. folyóirat, 71, 447, 1965.
13. Gy. Hardy, N. Fedorova, K. Nyitrai, Europ. Polymer J., 2, 349, 1960.
14. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A10, 1946, 1968.
15. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек., соед., A12, 1103, 1970.
16. Gy. Hardy, J. Varga, F. Cser, E. Detrekooy, Europ. Polymer J., 2, 41, 1966.
17. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, «Химия», 1968, стр. 207.
18. В. С. Иванов, Л. А. Петрухно, С. П. Кожевников, Высокомолек. соед., A10, 2399, 1968.
19. В. С. Иванов, Л. А. Петрухно, Л. Ф. Мусиенко, Europ. Polymer J., 6, 1539, 1970.
20. Beilstein Handbuch der organischen Chemie, Berlin, 1935, Bd. 21, S. 369.
21. T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, K. Fukui, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1415, 1967.
22. В. С. Иванов, М. Мамузак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 37.
23. F. Tádos, E. Boros-Gyevi, Proceedings 2-nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, p. 557.
24. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
25. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 168.
26. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 278.
27. А. Д. Абкин, Г. Н. Герасимов, Высокомолек. соед., A13, 240, 1971.
28. И. И. Мигунова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., A15, 977, 1973.