

УДК 541.64:536.7:547.422

## ОБ ЭНТАЛЬПИЯХ ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА И ТЕТРАОКСАНА

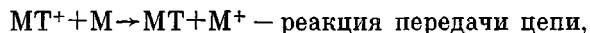
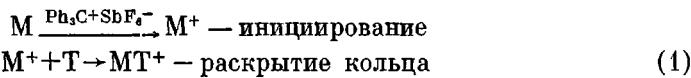
*К. А. Богданова, Ал. Ал. Берлин, В. З. Компаниец,  
Г. В. Ракова, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев,  
Н. С. Ениколопян*

Калориметрически определены тепловые эффекты гомогенной (в растворе в нитробензоле) полимеризации триоксана (ТО) ( $\Delta H_{298} = -2,0 \text{ ккал/моль}$ ) и тетраоксана (ТТО) ( $\Delta H_{298} = -2,2 \text{ ккал/моль}$ ), сублимации ТО ( $\Delta H_{298} = 13,5 \text{ ккал/моль}$ ) и ТТО ( $\Delta H_{298} = 19,0 \text{ ккал/моль}$ ), а также испарения и растворения в нитробензоле диметиловых эфиров полиоксиметиленгликолей. На основании этих результатов рассчитаны энталпии гипотетической полимеризации ТО ( $\Delta H = -4,4 \text{ ккал/моль}$ ) и ТТО ( $\Delta H = -6,0 \text{ ккал/моль}$ ) в газовой фазе при  $25^\circ$ . Проведен теоретический расчет напряженностей ТО ( $E_s = 3,9 \text{ ккал/моль}$ ) и ТТО ( $E_s = 7,3 \text{ ккал/моль}$ ) из структурных и спектроскопических данных по мономеру и полимеру. Полученная для ТО величина находится в хорошем согласии со значением, рассчитанным из  $\Delta H_{298}$  перехода  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{полимер}_{\text{газ}}$  с учетом поступательной, вращательной и колебательной энергий ( $E_s = 4,0 \text{ ккал/моль}$ ).

В литературе имеется ряд обобщений о тепловых эффектах полимеризации триоксана (ТО) и тетраоксана (ТТО), находящихся в газообразном, растворенном и кристаллическом фазовых состояниях, в твердый полимер [1–6], однако отсутствуют данные о теплотах полимеризации ТО и ТТО в гомогенных условиях (в растворе).

Цель настоящей работы — определение энталпий переходов  $\text{TO}_p \rightarrow \text{полимер}$  ( $\Pi_p$ ) и  $\text{TTO}_p \rightarrow \Pi_p$  в растворе в нитробензоле.

Полиоксиметилен (ПОМ) растворим в подходящих для проведения катионной полимеризации растворителях лишь при достаточно высоких температурах (в нитробензоле при  $150^\circ$ ). В связи с этим мы провели калориметрическое определение тепловых эффектов этих переходов при  $25^\circ$  на модельных реакциях. Сущность их состоит в том, что в полимеризационную систему вводили низкомолекулярный агент обратимой передачи цепи (метилаль), в результате чего в системе образуются только олигомерные продукты [7].



где  $M$  — метилаль,  $M^+$  — карбониевый ион  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ ,  $T$  — триоксан или тетраоксан,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$  — катализатор.

При соответствующем выборе условий (соотношение концентраций мономеров и металала) реакция гомогенна при комнатной температуре. Были использованы следующие концентрации реагентов: в случае ТО —  $c_{\text{то}} = 0,4$ ,  $c_M = 2,0$ ,  $c_{\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ , в случае ТТО —  $c_{\text{тто}} = 0,33$ ,  $c_M = 1,9$  и  $c_{\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

Поскольку тепловой эффект реакции передачи цепи равен нулю, а вкладом стадии инициирования в суммарную теплоту реакции можно пренебречь в силу незначительности концентрации инициатора по сравнению с концентрацией мономера, то непосредственное калориметрическое измерение теплового эффекта реакции (1) дает величину энталпии раскрытия кольца ТО (или ТТО) в нитробензоле, или, что то же, энталпии перехода  $\text{TO}_p \rightarrow \Pi_p$  (или  $\text{TTO}_p \rightarrow \Pi_p$ ).

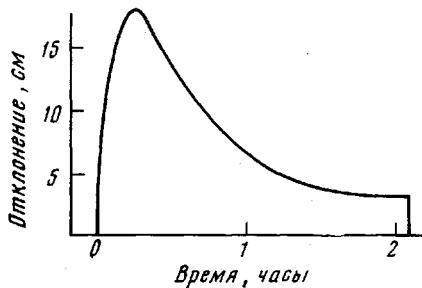


Рис. 1

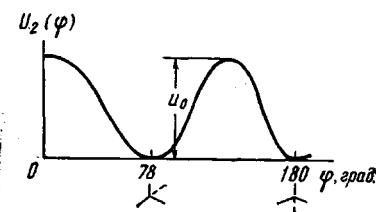


Рис. 2

Рис. 1. Типичная кривая тепловыделения реакции полимеризации ТТО в нитробензоле в присутствии метилала

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии от угла внутреннего вращения

Тепловые эффекты реакций (1) измеряли на дифференциальном микрокалориметре Кальве при  $25^\circ$ . Типичная кривая тепловыделения дана на рис. 1.

Энталпии реакции полимеризации ТО и ТТО в растворе в нитробензоле при  $25^\circ$  приведены ниже.

Процесс	$\Delta H$ , ккал/моль	$\text{TO}_p \rightarrow \Pi_p$	$\text{TTO}_p \rightarrow \Pi_p$
		$-2,05 \pm 0,05$	$-2,2 \pm 0,1$

Дальнейшее исследование процесса полимеризации было направлено на определение межмолекулярных взаимодействий и оценку энталпий гипотетических переходов  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}$  и  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}$ . Расчет последних был проведен с учетом энталпий растворения кристаллических мономеров  $\Delta H_{\text{раств. ТК}}$  и жидкого полимера  $\Delta H_{\text{раств. ПЖК}}$ , энталпий сублимации мономеров  $\Delta H_{\text{субл. ТК}}$  и гипотетической энталпии испарения полимера ( $\Delta H_{\text{испар. П}}$ ):

$$\Delta H_{\text{таз} \rightarrow \text{таз}} = \Delta H_{\text{тп} \rightarrow \Pi_p} + \Delta H_{\text{раств. ТК}} - \Delta H_{\text{субл. ТК}} - \Delta H_{\text{раств. ПЖК}} + \Delta H_{\text{испар. П}} \quad (2)$$

Тепловые эффекты растворения ТО и ТТО в нитробензоле были определены нами в [5] и равны: для ТО  $\Delta H = 3,7$ , для ТТО  $-5,3$  ккал/моль. Тепловые эффекты сублимации ТО и ТТО, измеренные на калориметре Кальве, равны 13,5 и 19,0 ккал/моль соответственно. Имеющиеся литературные данные для ТО, полученные из температурной зависимости упругости пара ( $\Delta H = 13,23$  ккал/моль [8]) и путем прямого калориметрического измерения ( $\Delta H = 13,52$  ккал/моль [9]), удовлетворительно согласуются между собой и с нашими результатами. Для ТТО теплота, определенная из температурной зависимости упругости пара ТТО, равна 16,6 ккал/моль [10], а полученная методом калориметрии  $-19,03$  ккал/моль. Гипотетическая энталпия испарения ПОМ в расчете на звено мономера была оценена нами на основании данных по теплотам испарения соответствующих низкомолекулярных олигомеров как инкремент  $\Delta H$  при увеличении длины цепи на мономерное звено. Результаты калориметри-

ческого определения  $\Delta H$  испарения при 25° олигомеров общей формулы  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ , где  $n=3-5$ , представлены ниже:

$n$	3	4	5
$\Delta H$ , ккал/моль	$11,9 \pm 0,25$	$14,4 \pm 0,15$	$17,0 \pm 0,33$

Полученная на их основании величина энталпии испарения полимера в расчете на звено формальдегида равна  $\Delta H = 2,55 \pm 0,23$  ккал/осново-моль.

В литературе имеются следующие данные:  $\Delta H = 2,36$  ккал/осново-моль [11] (рассчитана из значений энталпий испарения диметоксиполиоксиметиленов с  $n=3-5$ , определенных из температурной зависимости упругости пара);  $\Delta H = 2,1$  ккал/осново-моль (оценена нами из данных прямого калориметрического измерения теплот испарения диэтоксиполиоксиметиленов ( $n=1-4$ ), проведенного в [12]);  $\Delta H = 2,62$  ккал/осново-моль [13] (энергия межмолекулярного взаимодействия, рассчитанная по инкрементам для группы  $-\text{CH}_2\text{O}-$  в конденсированном состоянии). Как видно, наши результаты находятся в соответствии с данными [11] и [13].

Тепловой эффект растворения жидкого ПОМ в нитробензоле при 25° оценен как инкремент  $\Delta H$  растворения олигомеров при увеличении длины их цепи на одно звено формальдегида и равен  $0,07 \pm 0,03$  ккал/осново-моль.

Олигомер	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$
Тепловой эффект растворения, ккал/моль	$0,11 \pm 0,05$	$-0,11 \pm 0,08$

Расчет гипотетических энталпий переходов  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}$  и  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}$  проведен по уравнению (2). Использованные в расчете значения тепловых эффектов фазовых переходов и растворения мономеров и полимера приведены в табл. 1. Получены следующие результаты:  $\Delta H_{\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}} = -4,4 \pm 0,7$ ,  $\Delta H_{\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \Pi_{\text{газ}}} = -6,0 \pm 1,0$  ккал/моль.

В работах [12, 14] приведены напряженности ТО и ТТО, оцененные как разность экспериментальных энталпий образования газообразных ТО и ТТО [9] и рассчитанных по групповым инкрементам. Эти данные не согласуются с нашими (табл. 2). Однако они различаются также и между собой, хотя получены одним способом и с использованием одних и тех же энталпий образования мономеров [9]. Дело в том, что авторы пользовались разными значениями инкрементов группы  $\text{OCH}_2\text{O}$ . По-видимому, это значение в настоящее время определено недостаточно точно и требует дальнейшего уточнения.

В настоящее время в литературе наблюдается противоречие между теоретическими представлениями о напряженности и ее практической оценкой [15].

Мерой напряженности изученных циклических ацеталей (ТО и ТТО) мы будем считать разницу минимумов потенциальной энергии мономера и полимера  $E_s$ . Энергия напряжения ТО и ТТО в таком понимании может быть рассчитана из полученных нами экспериментальных данных для  $\Delta H_{298}^0$  полимеризации этих циклов в газообразном состоянии. Для этого в первую очередь следует оценить изменение внутренней энергии  $\Delta U_{298}^0$  этих реакций. Поскольку полимеризация идет с уменьшением числа молей ( $\Delta n = -1$ ),  $\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + RT$ . Затем следует исключить энергию теплового возбуждения в мономере и полимере. Это было сделано для ТО и полиоксиметилена (к сожалению, необходимый для такого расчета полный колебательный спектр ТТО в литературе отсутствует). Энергия теплового возбуждения мономера включает в себя энергии поступательного  $U_{\text{пост}}$ , вращательного  $U_{\text{вр}}$  и колебательного  $U_{\text{кол}}$  движений. При этом  $U_{\text{пост}} = U_{\text{вр}} = 3/2RT$ , а колебательная составляющая тепловой энергии ТО оценена

нами для одной конформации, для которой имеется полный расчетный колебательный спектр [16]:  $U_{\text{кол}} = RT \sum_i \frac{\hbar v_i / kT}{e^{\hbar v_i / kT} - 1}$  где  $v_i$  — частоты колебаний,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $k$  — константа Больцмана. Полученные значения  $U_{\text{пост}}$ ,  $U_{\text{вр}}$  и  $U_{\text{кол}}$  ТО приведены в табл. 3.

Таблица 1

Тепловые эффекты растворения в нитробензоле и фазовых переходов ТО, ТТО и ПОМ при 25°

Продукт	Процесс	$\Delta H$ , ккал/моль
TO <sub>k</sub>	Растворение	3,7 ± 0,1
	Сублимация	13,5 ± 0,2
TTO <sub>k</sub>	Растворение	5,3 ± 0,1
	Сублимация	19,0 ± 0,2
П <sub>ж</sub>	Растворение	0,07 ± 0,03 *
	Испарение	2,55 ± 0,23 *

\* В расчете на осново-моль.

Таблица 2

Энтальпии раскрытия циклов ТО и ТТО в газовой фазе

Цикл	— $\Delta H$ , ккал/моль		
	наши данные	[13]	[15]
ТО	4,4	6,15	7,22
ТТО	6,0	8,4	9,81

Энергия теплового возбуждения полимера представляет собой колебательную энергию. Нами был проведен расчет этой энергии на основании имеющегося в литературе теоретического спектра ПОМ для одной конформации [17] (табл. 3).

Для получения разницы минимумом потенциальных энергий ТО и П мы оценили энергию нулевых колебаний  $U_{\text{кол}}^0$  в мономере и полимере  $U_{\text{кол}}^0 = \sum_i \frac{\hbar v_i}{2}$  (табл. 3). В результате величина напряженности ТО, рассчитанная из экспериментальных данных для  $\Delta H_{298}^0$  полимеризации ТО в газовой фазе, оказалась равной 4,0 ккал/моль (табл. 4).

Кроме того, нами был проведен теоретический расчет напряженности ТО и ТТО из структурных (длины связей, валентные и торсионные углы) и спектроскопических данных (соответствующие силовые постоянные) для мономера и полимера. Путь расчета приведен ниже.

Разобъем всю энергию  $U$  молекулы на две составляющие:  $U_1$  — энергия, приходящаяся на колебательные координаты, отличные от торсионных, и  $U_2$  — энергия, зависящая от углов внутреннего вращения (перекрестными членами мы пренебрегаем).

Используя для  $U_1$  потенциальную функцию типа Юри — Бредли [18], имеем после преобразований

$$U = \sum_{i,j} k_{ij} (\Delta S_i) (\Delta S_j) + \sum_i U_2(\varphi_i),$$

где  $\Delta S_{ij}$  — естественные колебательные координаты, отличные от торсионных (изменения для связей, валентных углов),  $k_{ij}$  — силовые постоянные схемы Юри — Бредли,  $\varphi_i$  — углы внутреннего вращения.

Аналитическое выражение для  $U_2$  не известно, однако можно использовать для его получения следующие соображения.

Известно, что в этапе потенциальная энергия внутреннего вращения имеет вид [19]:  $U_2(\varphi) = \frac{U_0}{2}(1 + \cos 3\varphi)$ , где  $U_0$  имеет смысл высоты потенциального барьера (рис. 2). Известно также, что наиболее устойчивая конформация ПОМ соответствует значению  $\varphi=78,2^\circ$  [20]. Имеется, правда, еще одна форма ПОМ (орторомбический) с  $\varphi=60^\circ$  [21], которая, од-

Таблица 3

Значения поступательной, вращательной и колебательной энергий ТО и ПОМ в газообразном состоянии при  $25^\circ$

Продукт	$U$ , ккал/моль звеньев ТО			
	$U_{\text{пост}}$	$U_{\text{вр}}$	$U_{\text{кол}}$	$U_{\text{кол}}^0$
П ТО	0,9	—	3,4 1,2	61,1 61,3

Таблица 4

Значения избыточных энталпий и энергий напряжения ТО и ТТО

Мономер	$-\Delta H_{298}^0$	$\Delta U_{298}^0$	$-\Delta H_0^0$	$E_S$	
	ккал/моль			найдено	вычислено
ТО	4,4	3,8	4,2	4,0	3,9
ТТО	6,0	5,4	—	—	7,3

нако, существует лишь в кристаллическом состоянии и при  $55^\circ$  переходит в обычную. Как показали недавние исследования [22], существование этой конформации в значительной мере обусловлено межмолекулярными взаимодействиями.

Кроме того, установлено [23] присутствие в растворах и расплавах ПОМ еще одного конформера с  $\varphi=180^\circ$  и энергией, равной энергии конформера с  $\varphi=78,2^\circ$ .

Учитывая все вышеизложенное, можно представить вид функции  $U_2(\varphi)$  так, как это показано на рис. 2. Для аналитического описания этой

Таблица 5

Величины составляющих вкладов в энергию напряжения ТО и ТТО

Изменяющиеся параметры	Равновесные значения изменяющихся параметров			Вклад в $E_S$ , ккал/моль	
	П	ТО	ТТО	ТО	ТТО
Валентные связи	$r_{\text{CO}} = r_{\text{OC}} = 1,43 \text{ \AA}$	$r_{\text{CO}} = r_{\text{OC}} = 1,421 \text{ \AA}$	$r_{\text{CO}} = r_{\text{OC}} = 1,404 \text{ \AA}$	0,044	0,375
Валентные углы	$\Psi_{\text{COC}} = 112,4^\circ$ $\Psi_{\text{OCO}} = 110,8^\circ$	$\Psi_{\text{COC}} = 110,4^\circ$ $\Psi_{\text{OCO}} = 109,6^\circ$	$\Psi_{\text{COC}} = 116,6^\circ$ $\Psi_{\text{OCO}} = 113,8^\circ$	0,187	0,898
Валентные связи и валентные углы	То же	То же	То же	0,055	0,376
Углы внутреннего вращения	$\Phi_{\text{CO}} = -\Phi_{\text{OC}} = 78,2^\circ$	$\Phi_{\text{CO}} = -\Phi_{\text{OC}} = 58,3^\circ$	$\Phi_{\text{CO}} = -\Phi_{\text{OC}} = 83,7^\circ$ $\Phi_{\text{CO}} = -\Phi_{\text{OC}} = 93,6^\circ$	1,024	0,904

кривой нами было выбрано выражение

$$U_2(\varphi) = \begin{cases} \frac{U_0}{2} \left[ 1 + \cos \pi \frac{\varphi}{78} \right], & |\varphi| \leq 78^\circ \\ \frac{U_0}{2} \left[ \cos \frac{129}{78} \varphi + \cos \frac{51}{78} \varphi \right], & |\varphi| > 78^\circ \end{cases}$$

Определяя напряженность циклической молекулы как  $E_s = U_{\text{цикл}} - U_{\text{полимер}} = \Delta U_1 + \Delta U_2$  и понимая под  $\Delta S_{ij}$  величины отклонений соответствующих параметров в циклической молекуле от значений этих же параметров в полимере (т. е. полагая, что  $U_{\text{полимер}} = 0$ ), можно получить значения напряженностей ТО и ТТО.

Значения  $k_{ij}$  были взяты нами из [16], величина  $U_0 = 3,5 \text{ ккал/моль}$  [23, 24, 26], геометрия молекул — из [25, 26]. Расчеты были выполнены на ЭЦВМ БЭСМ-4 в ВЦ АН ССР.

Значения всех полученных величин приведены в табл. 5.

Рассчитанные таким образом величины  $E_s = 3,9$  и  $7,3 \text{ ккал/моль}$  (для ТО и ТТО соответственно). Напряженность ТО, рассчитанная теоретически, находится в хорошем согласии с  $E_s$ , полученной расчетом из экспериментального значения  $\Delta H_{298}^0$  ( $E_s = 4,0 \text{ ккал/моль}$ ). Для сравнения обе величины приведены в табл. 4. Различие же теоретической напряженности для ТТО ( $E_s = 7,3 \text{ ккал/моль}$ ) и  $\Delta U_{298}^0 = 5,4 \text{ ккал/моль}$  (табл. 4), возможно, обусловлено большей, чем в ТО, ролью избыточной энергии тепловых движений и нулевых колебаний, что находится в согласии с литературными данными по циклоалканам [15].

Очистку ТО и нитробензола проводили по методикам, приведенным в [6]. ТТО использовали хроматографически чистый. Перед опытами по определению теплот сублимации мономеры многократно переконденсировали над натрием в вакууме. Диметиловые эфиры полиоксиметиленгликолов ( $n=3-5$ ) получены А. Г. Грузновым. Степень чистоты определяли хроматографически. Метилаль сушили над гранулированной щелочью, кипятили над металлическим натрием в течение 6 час. и отгоняли фракцию с т. кип.  $42^\circ$ , которую затем разгоняли на ректификационной колонке и хранили в присутствии натрия.

Трифенилкарбонийгексафторантимонат дозировали в ампулы, из которых в «сухом» ящике готовили растворы в нитробензоле необходимых концентраций; последнее расфасовывали в маленькие ампулы, которые запаивали в вакууме и использовали в калориметрических опытах.

Калориметрические измерения проводили на микрокалориметре Кальве фирмы «Setaram» при  $25^\circ$ . Чувствительность калориметра  $1 \cdot 10^{-6} \text{ град}$ . Проверка работы микрокалориметра показала, что точность определения на нем тепловых эффектов в режиме работы без компенсации составляет  $0,5-1\%$ .

Опыты по определению тепловых эффектов реакций, моделирующих гомогенную полимеризацию ТО и ТТО, проводили следующим образом. Стеклянную ячейку, содержащую тонкостенную ампулу с катализатором ( $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ ), заполняли в атмосфере аргона реакционной смесью (метилаль, нитробензол, мономер) и термостатировали в калориметре. Реакцию начинали, разбивая стеклянной палочкой ампулу с катализатором. По истечении времени опыта (2–5 час.) процесс прекращали аммиачным раствором метанола. Концентрацию непрореагированного мономера измеряли при помощи хроматографа (колонка ПЭГ-6000, длина – 2 м,  $170^\circ$ ,  $P_{\text{He}} = 0,4 \text{ кГ/см}^2$ ). Тепловой эффект определяли графическим интегрированием кривых тепловыделения.

Для определения интегральных теплот растворения полиоксиметилендиметиловых эфиров стеклянную ячейку, содержащую нитробензол и тонкостенную ампулу с навеской олигомера, термостатировали в калориметре, после чего последнюю разбивали. Полученные кривые тепловыделения интегрировали.

Для определения теплот испарения и сублимации стеклянные микростаканчики с навесками исследуемого вещества, взятыми с точностью  $10^{-5} \text{ г}$ , опускали на дно калориметрической ячейки и термостатировали. Опыт начинали, соединяя вакуумную систему с калориметрическими ячейками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Lesse, M. W. Baumber, *Polymer*, **6**, 269, 1965.
2. K. Nakatzuka, H. Suga, S. Seki, *J. Polymer Sci., B7*, 361, 1969.
3. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A12**, 443, 1970.
4. W. K. Busfield, D. Merigold, *Makromolek. Chem.*, **138**, 65, 1970.
5. К. А. Богданова, А. К. Бонецкая, А. А. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **197**, 618, 1971.
6. К. А. Богданова, Г. В. Ракова, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A14**, 1976, 1972.
7. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **183**, 1335, 1968.
8. T. P. Melia, D. Bailey, A. Tyson, *J. Appl. Chem.*, **17**, 15, 1967.
9. M. Mansson, E. Morawetz, J. Nakase, S. Sunner, *Acta chem. scand.*, **23**, 56, 1969.
10. G. A. Glegg, T. P. Melia, *Makromolek. Chem.*, **123**, 184, 1969.
11. R. H. Boyd, *J. Polymer Sci.*, **50**, 133, 1961.
12. M. Mansson, *J. Chem. Thermodynam.*, **1**, 141, 1969.
13. M. Dunkel, *Z. phys. Chem.*, **A138**, 42, 1928.
14. K. Pihlaja, *Acta chem. scand.*, **25**, 451, 1971.
15. B. Nelander, S. Sunner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2476, 1966.
16. M. Kobayashi, R. Iwamoto, H. Todokoro, *J. Chem. Phys.*, **44**, 922, 1966.
17. L. Piseri, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3561, 1968.
18. U. Urey, G. Bradley, *Phys. Rev.*, **38**, 1969, 1931.
19. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
20. H. Todokoro, J. Jasumoto, S. Murafashi, J. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **44**, 266, 1960.
21. G. Carazzolo, M. Mammi, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 965, 1963.
22. Э. Ф. Олейник, В. З. Компаниец, Н. С. Ениколопян, *Ж. структ. химии*, **9**, 322, 1968.
23. Э. Ф. Олейник, Диссертация, 1967.
24. H. Todokoro, M. Kobayashi, J. Kawaguchi, A. Kobayashi, S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 703, 1963.
25. J. Chatani, F. Uchida, H. Todokoro, *J. Macromolec. Sci.*, **B2**, 567, 1968.
26. V. Busetto, A. Deplia, M. Mammi, *Acta crystallogr.*, **B25**, 1191, 1969.