

УДК 541.64:543.422.23:532.77

**ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА**

Ю. Я. Готлиб, М. И. Либшиц, В. А. Шевелев

Исследованы температурные зависимости времен T_1 и T_2 протонной магнитной релаксации для растворов фракций полистирола ($M=2 \cdot 10^3 - 1,4 \cdot 10^6$) концентрации 5–40 мол.-% в беспротонных растворителях, различающихся вязкостью и термодинамическим качеством. Особенности поведения T_1 и T_2 , наблюдаемые в области температур, предшествующих расслоению раствора, объясняны появлением долгоживущих контактов полимер-полимер (ассоциаты, агрегаты), влияющих на времена корреляции и протон-протонные взаимодействия. В области температур, где $\omega t \ll 1$ (ω – частота, на которой наблюдается резонанс, t – время корреляции), найдено, что T_1 чувствительно к молекулярному весу полистирола при $M < 10^5$ для всех изученных концентраций. $1/T_2$ пропорционально $\lg M$ при концентрации 5 %, а при больших отклоняется в сторону увеличения тем сильнее, чем выше M и концентрация. Увеличение вязкости растворителя или ухудшение его термодинамического качества ведет к уменьшению времен T_1 (при $\omega t \ll 1$) и T_2 и, следовательно, к увеличению времен корреляции.

Метод ядерной магнитной релаксации успешно применялся для исследования подвижности макромолекул в растворах [1–4]. Изучены зависимости времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации протонов от концентрации, молекулярного веса M и свойств растворителя. Мало исследованы вопросы о влиянии термодинамического качества растворителя и роли межмолекулярных взаимодействий, особенно в условиях, предшествующих расслоению раствора.

В настоящей работе изучены температурные зависимости времен протонной магнитной релаксации T_1 и T_2 умеренно концентрированных растворов ряда фракций полистирола (ПС) различного молекулярного веса в растворителях, различающихся вязкостью и термодинамическим качеством.

Промышленный ПС эмульсионной полимеризации с разными исходными средними молекулярными весами разделяли на фракции методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в бензоле. В качестве осадителя использовали метанол. Сушку фракций полимера вели в вакууме 10^{-2} тор при 70° до постоянного веса. Молекулярные веса исследованных фракций, определенные вискозиметрически, составляли $5,4 \cdot 10^5$ (ПС-2); $2 \cdot 10^6$ (ПС-3); $3 \cdot 10^4$ (ПС-4). Высокомолекулярную фракцию $1,4 \cdot 10^6$ (ПС-1) получали из ПС радикальной полимеризации. Наиболее низкомолекулярный образец (ПС-5) получали анионной полимеризацией на бутиллитии. Его средний молекулярный вес, оцененный методом тонкослойной хроматографии, равен $2 \cdot 10^3$. В качестве растворителей применяли CCl_4 (марки ч.д.а.), C_6Cl_4 (марки х.ч.), хлороформ- D ($CDCl_3$, замещение изотопом 97,4%), толуол- D_8 ($C_6D_5CD_3$, замещение изотопом 98%), циклогексан- D_{12} (C_6D_{12} , замещение изотопом 97,5%). Концентрацию полимера изменили в интервале 5–40% (здесь и далее все концентрации выражены в мольных процентах). Растворы приготавливали непосредственно в пирексовых ампулах, плотно закрытых фторопластовыми пробками. Для гомогенизации растворов выдерживали при $40-60^\circ$ в течение 5–10 суток. За это время исходная концентрация изменялась не более чем на 0,4%. Температурный интервал измерений ограничивался кипением и замерзанием растворителей.

Времена магнитной релаксации протонов измеряли при частоте резонанса $18,6$ MHz на импульсном спектрометре ЯМР [5], прошедшем модернизацию. Для измерения T_1 применяли последовательности импульсов $90-90^\circ$ и $90-90-180^\circ$, а для

измерения T_2 последовательность 90–180° и серию импульсов Карра – Парселла [6] с модификацией Мейбума – Гилла [7].

Протонсодержащие примеси дейтерированных растворителей практически не влияли на точность измерения времен релаксации при концентрации ПС 20% и выше. При концентрациях 5 и 10% проводили графическое разделение временных зависимостей сигналов индукции и эха от протонов полимера и растворителя.

Особенности магнитной релаксации в растворах ПС. Во всех исследованных растворах ПС, независимо от растворителя, продольная (спин-решеточная) и поперечная (спин-спиновая) релаксации протекают по неэкспоненциальному закону. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены

Рис. 1. Зависимость $\lg(1 - A/A_0)$ от времени для 30%-ного раствора ПС-3 в CDCl_3 при 34° (1), 20° (2), -27° (3) и -41° (4)

Рис. 2. Зависимость $\lg T_1$ (1–5) и $\lg T_2$ (1'–5') для растворов ПС-2 в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ при концентрациях 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 20 (3, 3'), 30 (4, 4') и 40 (5, 5')

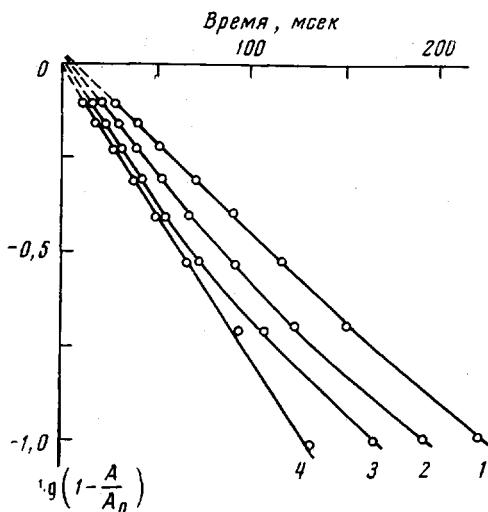


Рис. 1

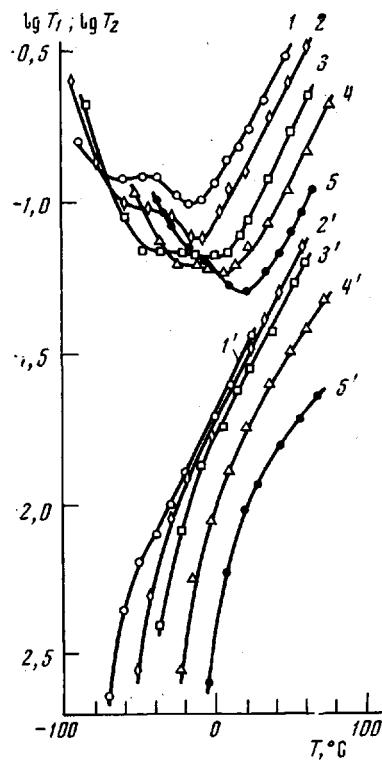


Рис. 2

зависимости $\lg(1 - A/A_0) = f(t)$, характеризующие изменение во времени продольной намагниченности для 20%-ного раствора ПС в CDCl_3 при различных температурах (A — продольная намагниченность в момент времени t после насыщения, которому эквивалентно действие 90°-импульса, а A_0 — равновесная продольная намагниченность). Неэкспоненциальный вид кривых релаксации может быть обусловлен наложением нескольких параллельных механизмов с различающимися временами релаксации. Методом ЯМР высокого разрешения для растворов ПС показано [8], что протоны различного химического окружения имеют различающиеся времена спин-решеточной релаксации. Это может быть одной из причин наблюдаемой неэкспоненциальности релаксационных кривых. Из анализа эффекта насыщения спектров ЯМР высокого разрешения для 20%-ного раствора ПС-3 в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ * нами определено следующее соотношение времен спин-решеточной релаксации различных протонов: $T_1^a : T_1^b : T_1^c = 1 : 0,7 : 0,3$, где T_1^a — время релаксации протонов фенильного кольца в *мета*- и *пара*-положениях, T_1^b — в *ортого*-положении и T_1^c — протонов цепи. Различие времен

* Авторы приносят благодарность А. И. Кольцову за снятие спектров ЯМР в условиях насыщения.

релаксации не столь велико, чтобы можно было корректно разделить экспериментально наблюдаемую кривую релаксации на экспоненциальные составляющие. Заметим, что с понижением температуры неэкспоненциальность кривых релаксации сначала становится более выраженной (возможно, благодаря появлению динамической неэквивалентности протонов), а затем уменьшается в результате возрастания эффективности спин-диффузионного обмена, ведущего к выравниванию времен T_1 . Попытка обнаружить обмен между динамически неэквивалентными протонами макромолекул вариацией частоты следования импульсов в серии Карра — Парселя к успеху не привела.

При неэкспоненциальной релаксации эффективные времена T_1 и T_2 определены согласно соотношению: $T_{1,2} = \tau_{1/2} / \ln 2$, где $\tau_{1/2}$ — время, за которое продольная намагниченность после насыщения достигает половины своей равновесной величины, или начальная поперечная намагниченность уменьшается в два раза.

Температурная зависимость T_1 и T_2 для растворов ПС-2 в $C_6D_5CD_3$ при концентрации полимера 5—40% представлена на рис. 2. Сходный вид имеют кривые и для других фракций за исключением самой низкомолекулярной. Видно, что зависимости T_1 от T обнаруживают области минимумов сложной формы, что приводит к выводу либо о наложении двух областей релаксации, соответствующих двум видам теплового движения макромолекулы в растворе, либо о проявлении изменений во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в некоторой критической области температур. В этой же температурной области кривые зависимости T_2 от температуры изменяют свой наклон. Указанные особенности наблюдали за 20—40° до начала расслоения растворов, а в некоторых случаях (ПС в C_6D_{12}) в непосредственной близости к температуре расслоения, которая отмечалась по появлению мутности или изменению окраски раствора. Характерное ступенчатое изменение зависимости T_1 от температуры (или вторая область $T_{1,\min}$) смещается с увеличением концентрации в сторону высоких температур. При концентрации 40% обе эти области практически сливаются.

Одной из причин проявления области релаксации в интервале температур -20 — -60° может быть переориентация фенильных групп вокруг их связей с главной цепью. Возможность обнаружения такой формы движения в блочном ПС методами ЯМР показана в работах [9—11]. Однако в растворах гибкоцепных полимеров не удалось обнаружить раздельного движения фенильных колец и цепи. Так, диэлектрическим методом [12] для целого ряда замещенных в кольце полигалоидостиролов в растворе обнаруживается лишь одна область диэлектрических потерь. В то же время известно [13, 14], что введение заместителей, в том числе полярных, в *ортого*- и *мета*-положения в кольце препятствует его переориентации, а полярный заместитель в *пара*-положении, хотя и не препятствует переориентации, но не позволяет проявиться движениям указанного типа, так как при повороте кольца направление дипольного момента не меняется.

Обнаруженная нами зависимость температурного положения второго процесса от концентрации, если он связан с переориентацией боковых фенильных колец, могла бы быть объяснена увеличением числа внутри- и межцепных контактов между фенильными группами.

Кроме того, в ряде исследований [15, 16] обнаружено изменение состояния умеренно концентрированного полимерного раствора при понижении температуры вплоть до температуры расслоения системы, которое связывалось авторами этих работ либо с поджатием макромолекулярных клубков [15], либо с появлением ассоциатов или агрегатов [16]. Эти эффекты могут влиять на величину магнитных протон-протонных взаимодействий и, следовательно, на времена магнитной релаксации. Так, было показано [17], что в растворах полизобутилена в интервале концентраций 9—26% в плохом растворителе с понижением температуры наблюдается изгиб зависимости T_2 от температуры в области θ -точки.

Появление искажения низкотемпературной ветви минимума T_1 при изменении состояния раствора может быть понято на основе следующих простейших представлений. Положим, что существуют, по крайней мере, два типа протонных пар, различающихся по подвижности и среднему расстоянию между протонами. Один тип принадлежит к протонам участков цепей, не контактирующих с другими звенями той же или другой макромолекулы («неагрегированные» участки) и характеризуется временем корреляции τ_a средним межпротонным расстоянием r_a и статистическим весом данного типа φ_a , зависящим от температуры. Другой тип протонных

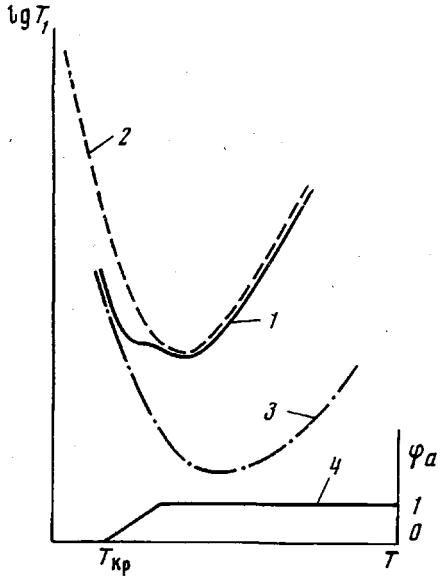


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости $\lg T_1$ (1) как результата сложения вкладов двух процессов с временами релаксации T_{1a} (2) и T_{1b} (3) и доли протонов φ_a (4) с временем релаксации T_{1a} от температуры

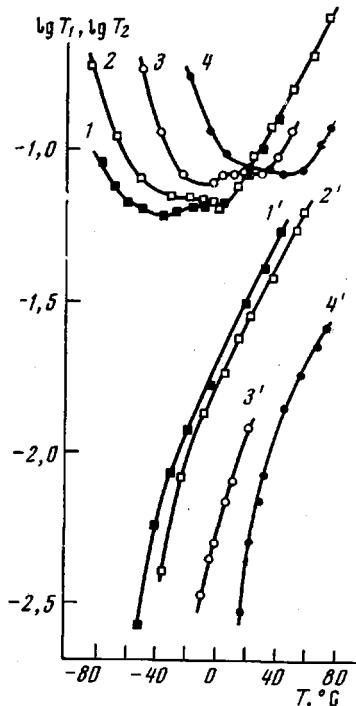


Рис. 4. Зависимость $\lg T_1$ (1-4) и $\lg T_2$ (1'-4') от температуры для растворов 20%-ной концентрации ПС-3 в CDCl_3 (1, 1') и $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (2, 2'), ППХС в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (3, 3') и ПДХС в CCl_4 (4, 4')

пар, соответственно, относится к участкам цепей, образующих долгоживущие контакты («агрегированные» участки), и характеризуется параметрами τ_b , r_b и φ_b . Тогда экспериментально наблюдаемая кривая T_1 для случая быстрого обмена [18] может быть найдена с помощью соотношения

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\varphi_a}{T_{1a}} + \frac{\varphi_b}{T_{1b}} \quad (1)$$

Для T_{1a} и T_{1b} используют известное соотношение [19]

$$\frac{1}{T_{1a,b}} = \frac{3}{10} \gamma^4 h^2 \langle r_{a,b}^{-6} \rangle \left[\frac{\tau_{a,b}}{1 + (\omega \tau_{a,b})^2} + \frac{4\tau_{a,b}}{1 + (2\omega \tau_{a,b})^2} \right], \quad (2)$$

где γ — гиромагнитное отношение для протона, а h — постоянная Планка, деленная на 2п.

Если предположить, что с уменьшением температуры доля «неагрегированных» состояний φ_a убывает, причем это убывание особенно резко про-

исходит в сравнительно узком температурном интервале вблизи некоторой критической температуры T_{kp} , использование соотношения (1) приводит к зависимости $\lg T_1$ от температуры, представленной на рис. 3. Для случая медленного обмена результат существенно не меняется.

В хорошем растворителе ($\phi_a=1$) экспериментально наблюдаемая кривая T_1 от T будет соответствовать кривой T_{1a} . Ниже T_{kp} кривая T_1 соответствует низкотемпературной ветви кривой T_{1b} , описывающей спин-решеточную релаксацию протонов макромолекул в полностью «агрегированном»

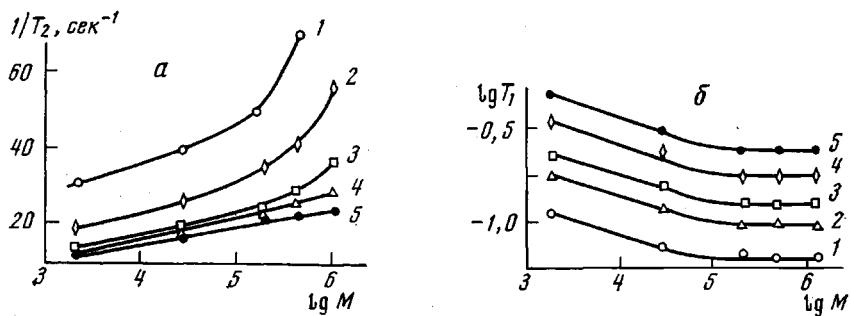


Рис. 5. Зависимость $1/T_2$ (а) и $\lg T_1$ (б) от молекулярного веса ПС в $C_6D_5CD_3$ при концентрациях 40 (1), 30 (2), 20 (3), 10 (4) и 5% (5) при 40°

состоянии (расслоение раствора) с временем корреляции τ_b . Последний процесс по своей интенсивности может быть сопоставлен с сегментальным процессом в блочном полимере. В интервале температур, предшествующих T_{kp} , из предлагаемой схемы следует наличие переходной области на кривой зависимости T_1 от температуры в виде ступеньки или второго минимума.

В области температур, превышающих температуру минимума T_{1a} , где $\omega\tau_a \ll 1$, время T_1 обратно пропорционально τ_a

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 h^2 \langle r_a^{-6} \rangle \tau_a \quad (3)$$

В пользу того, что зависимости T_1 и T_2 от температуры связаны с изменением состояния раствора, определяемого свойствами растворителя, свидетельствуют данные, приведенные на рис. 4. Во-первых, величина времени T_1 в области низких температур, там где проявляется второй процесс, зависит от вида растворителя; во-вторых, форма кривой в области минимума для исследованного нами поли-2,5-дихлорстиrola (ПДХС) в CCl_4 , аналогична наблюдаемой в ПС. Это свидетельствует о том, что второй процесс не связан с движением фенильного кольца, в котором заместители в *ортого*-и *мета*-положениях препятствуют его переориентации [13, 14]. Кроме того, был исследован поли-*n*-хлорстиrol (ППХС) в $C_6D_5CD_3$, где рассмотренные выше особенности в поведении T_1 и T_2 начинают проявляться при $0-20^\circ$. Заметим, однако, что расслоение в этой системе при концентрации полимера 10% происходит около $-45 - -50^\circ$. В этой же области температур обнаружено изменение наклона зависимости логарифма времени диэлектрической релаксации от обратной температуры [12].

Таким образом, изменение состояния макромолекул в растворе скорее всего является тем фактором, который обуславливает появление второй области релаксации.

С помощью соотношения (3) проведена оценка энергии активации ($E = -k\partial \ln T_1 / \partial(1/T)$) релаксационного процесса, наблюдавшегося в растворах ПС концентрации 5–10%, когда влиянием распределения времен корреляции можно еще пренебречь. Получено значение 4,8 ($\pm 0,4$) ккал/моль,

которое удовлетворительно согласуется с величиной, определенной по данным диэлектрической релаксации [20].

Зависимость T_1 и T_2 от молекулярного веса и концентрации представлены на рис. 5. В теории ядерной магнитной релаксации в разбавленных растворах полимеров [21, 22], развитой на модели гауссовых субцепей, T_2^{-1} является линейной функцией $\lg M$. Из рис. 5 видно, что для концентраций 5 и 10%, особенно в области молекулярных весов менее $5 \cdot 10^5$, зависимость T_2^{-1} от $\lg M$ вполне может быть представлена прямой линией.

Рис. 6. Зависимость $1/T_{1\min}$ для ПС-2 от его концентрации в $C_6D_5CD_3$ (1), $CDCl_3$ (2), CCl_4 (3) и C_2Cl_4 (4)

Рис. 7. Зависимость $\lg T_1$ (1–4) и $\lg T_2$ (1'–4') от температуры для растворов ПС-3 в C_2Cl_4 (1, 1', 2, 2') и в C_6D_{12} (3, 3', 4, 4') при концентрациях растворов 20 (1, 1', 3, 3') и 40% (2, 2', 4, 4')

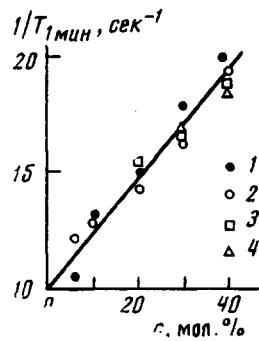


Рис. 6

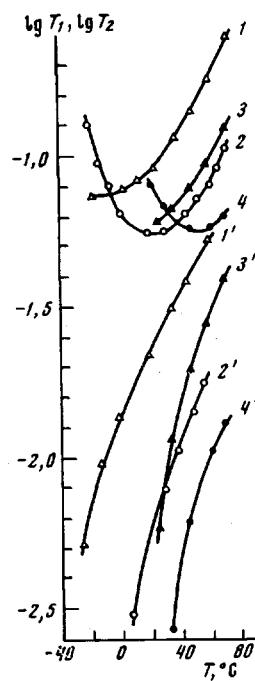


Рис. 7

При больших концентрациях зависимость T_2^{-1} от $\lg M$ отклоняется от линейной тем сильнее, чем больше концентрация. Таким образом, число и время жизни межмолекулярных контактов, возникающих при увеличении концентрации полимера, оказываются сильно зависящими от молекулярного веса.

Иной характер имеет зависимость T_1 от M . С увеличением M время T_1 уменьшается до значений $M=10^5$, а далее остается неизменным. Для M выше 10^5 T_1 практически целиком определяется временами корреляции, обусловленными мелкомасштабной (сегментальной) формой теплового движения макромолекул, которое уже не зависит от M . Увеличение концентрации существенно не меняет вида зависимости $\lg T_1$ от M . Зависимость T_1 от концентрации и M при температуре, где $\omega \ll 1$, может быть описана эмпирическим соотношением

$$T_1 = S(M) \exp(-0.18x),$$

где x — мольная доля ПС, а $S(M)$ — величина, которая при малых M падает с ростом M , а при M выше 10^5 не зависит от M .

Величина $T_{1\min}$ содержит информацию о среднем межпротонном расстоянии. Наблюдается практически линейное изменение суммарного вклада в релаксацию как от удаленных по цепи протонов, так и межцепных протон-протонных взаимодействий (этот суммарный вклад будем называть межмолекулярным вкладом) (рис. 6). Экстраполяция к бесконечному разбавлению дает значение для $1/T_{1\min} \approx 10$ сек $^{-1}$. Эта величина включает

в себя взаимодействие протонов соседних по цепи или в фенильных группах и удаленных по цепи протонов в одной макромолекуле. Межмолекулярный вклад для 40%-ного раствора составляет ~50% от полного. Большая величина межмолекулярного вклада характерна для фенилсодержащих соединений. Для низкомолекулярных ароматических соединений, например для бензола, где величина межмолекулярного вклада составляет более 60%, ее объясняют плотной упаковкой плоских фенильных колец [23, 24]. Возможно, что в концентрированных растворах ПС макромолеку-

Зависимость T_1 и T_2 от вязкости растворителей для различных концентраций растворов ПС-3 при 30°

Раство- ритель	α при 20°	η_{30° , спузы	$T_1 \cdot 10^3$, сек.					$T_2 \cdot 10^3$, сек.				
			концентрация ПС-3, %									
			5	10	20	30	40	5	10	20	30	40
CDCl ₃	0,72	0,514	—	—	102	79,5	56,5	—	50,2	38,9	24,1	10,4
C ₆ D ₅ CD ₃	0,69— 0,74	0,530	190	148	102	74,0	56,1	42,1	38,1	37,7	21,7	12,1
C ₂ Cl ₄	0,68	0,799	149	123	98	71,0	55,2	31,6	26,3	19,5	15,1	8,9
CCl ₄	0,69	0,843	129	115	89	68,0	52,5	23,8	20,4	14,1	10,2	6,3

лы контактируют преимущественно посредством взаимодействия фенильных колец. Следует отметить, что большие химические сдвиги в протонных спектрах высокого разрешения растворов ПС связывают с взаимодействием кольцевых токов сближенных фенильных групп [25].

Влияние свойств растворителей. Ранее было показано [1] существование зависимости времени T_1 от вязкости растворителей для растворов полиэтиленоксида. Зависимость T_1 и T_2 от вязкости следует из теории магнитной релаксации в растворах [21, 22], основанной на модели гауссовых субцепей [26], поскольку времена корреляции определяются величиной коэффициента трения сегмента о растворитель, пропорционального вязкости растворителя и среднеквадратичным размерам сегмента. В таблице представлена зависимость T_1 и T_2 от вязкости растворителя для растворов ПС-3. Все растворители были хороши по термодинамическому качеству. Для дейтерированных растворителей значение вязкости η и константы α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка приведены для их недейтерированных аналогов [27, 28].

Из таблицы следует, что практически при всех исследованных концентрациях T_1 и T_2 уменьшаются с увеличением вязкости растворителя, что соответствует росту времен корреляции. Обращает на себя внимание более сильная зависимость T_2 от вязкости растворителя. На рис. 7 сопоставлены температурные зависимости T_1 и T_2 для растворов ПС-3 в двух растворителях: в хорошем — C₂Cl₄ и плохом — C₆D₁₂ ($\alpha=0,5$ при $\theta=34^\circ$) с близкими вязкостями при той же температуре ($\eta=0,798$ спуз для C₆H₁₂). Видно, что при одной и той же температуре (30°) и концентрациях растворов 20 и 40% времена T_1 (при $\omega t \ll 1$) и T_2 в плохом растворителе почти в 2 раза меньше, а времена корреляции соответственно больше, чем в хорошем.

Особенно это заметно для растворов 40%-ной концентрации, для которых наблюдаются области минимумов в исследованном интервале температур. В плохом растворителе время корреляции $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ (определенное из условия минимума $\omega t=0,61$) достигается при более высокой температуре, чем в хорошем.

Уменьшение внутримолекулярной подвижности с ухудшением качества растворителя наблюдали в разбавленных растворах полиметилметакрилата методом деполяризации люминесценции [29] и ППХС методом диэлектрических потерь [30].

Итак, термодинамическое качество растворителя сходным образом влияет на внутримолекулярную подвижность и в разбавленных, и в умеренно концентрированных растворах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Anderson, K.-J. Liu, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., 49, 257, 1970.
2. K.-J. Liu, J. E. Anderson, J. Macromoloc.-Revs. Macromolec. Chem., C5, 1, 1970.
3. О. А. Мочалова, И. Я. Слоним, В. Е. Древаль, Т. К. Юсупов, З. П. Завадская, А. А. Гагер, Высокомолек. соед., A14, 1294, 1972.
4. В. П. Будгов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2486, 1972.
5. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 135.
6. H. Y. Carr, E. H. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
7. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Sci. Instrum., 29, 688, 1958.
8. D. W. McCall, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 45, 530, 1960.
9. R. Kosfeld, Kolloid-Z., 172, 182, 1960.
10. T. M. Connor, J. Polymer Sci., 8, A-2, 191, 1970.
11. В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A13, 2316, 1971.
12. М. П. Платонов, Диссертация, 1967.
13. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A11, 962, 1969.
14. Ф. П. Григорьева, Высокомолек. соед., B15, 444, 1973.
15. В. Е. Эскин, А. Е. Несторов, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
16. А. А. Гагер, В. Е. Древаль, М. К. Курбаналиев, М. С. Луцкий, М. Е. Берковец, И. М. Грановская, Г. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
17. W. P. Slichter, D. D. Davis, Macromolecules, 1, 47, 1968.
18. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 61, 1328, 1957.
19. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
20. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A9, 2267, 1967.
21. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
22. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3166, 1965.
23. F. A. Bovey, J. Chem. Phys., 32, 1877, 1960.
24. G. Bonera, A. Rigamonti, J. Chem. Phys., 42, 171, 1965.
25. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Fillipovich, J. Polymer Sci., 38, 73, 1959.
26. В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 239, 1948.
27. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1966, N. Y., р. IV – 10.
28. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
29. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 200, 358, 1971.
30. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.