

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1976

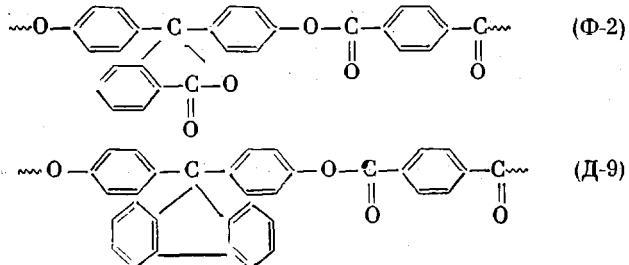
УДК 541(64+15):537.531

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ
В ВАКУУМЕ**

***В. В. Ляшевич, В. В. Коршак, В. В. Родэ,
Г. И. Тимофеева***

Изучено радиационное старение полиарилатов Ф-2 и Д-9 под действием γ -излучения в вакууме и показана их высокая радиационная стойкость. Установлено, что под действием γ -излучения в полимерах происходят конкурирующие реакции, приводящие к деструкции и структурированию макромолекул, что в конечном итоге вызывает образование трехмерной сетки. Началу образования гель-фракции предшествует появление разветвленных макромолекул. Радиационная стойкость полиарилатов зависит от вида бокового заместителя у центрального углеродного атома исходного бисфенола и повышается при наличии в боковой цепи флуоренового цикла. При этом радиационная стойкость лактонного цикла ниже, чем сложноэфирной связи основной цепи. Показано, что в исследованных полиарилатах возникают α -оксикетоновые структуры вследствие перегруппировки, вызванной действием излучения. Предложена принципиальная схема радиационно-химических превращений полиарилатов.

Вопросы радиолиза полиарилатов освещены лишь в нескольких статьях [1–3]. В частности, в работах [2, 3] показана повышенная радиационная стойкость к действию γ -излучения при облучении на воздухе наиболее перспективных полиарилатов следующего строения:



Учитывая высокую радиационную стойкость этих полиарилатов в условиях окислительной атмосферы, представляло интерес изучить некоторые аспекты их радиолиза при γ -облучении в вакууме.

Исследованные полимеры получали методом высокотемпературной поликонденсации в соловоле [4, 5]. Облучение проводили при 30° на установке с радиоактивным изотопом Co^{60} и интенсивностью излучения 1000 $r/\text{сек}$. Дозиметрию осуществляли стандартным ферросульфатным методом. Образцы в виде порошка с размером частиц $<50 \text{ мкм}$ облучали в стеклянных ампулах с исходным давлением внутри объема ампулы 10^{-5} тор . Для более полного удаления остатков сорбционной воды и растворенного в образцах кислорода воздуха образцы в запаянных ампулах выдерживали в течение 1 месяца при исходном давлении 10^{-5} тор . Затем ампулы вскрывали, тут же обезгаживали и вновь выдерживали при том же давлении в течение 8 час., запаивали и ставили на облучение.

Для оценки механических свойств использовали пленки толщиной 30 мкм, которые получали методом полива из раствора в хлороформе (Ф-2) или тетрахлорэтане (Д-9) на целлофановые и стеклянные подложки. Разрушающее напряжение при расстяжении $\sigma_{\text{рз}}$ определяли на разрывной машине ЗГ-4. Исходные значения $\sigma_{\text{рз}}$ для Ф-2 и Д-9 – 770 и 630 кг/см² соответственно при скорости движения активного захвата 10 мм/мин. УФ- и ИК-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4а и UR-20, спектры ЭПР – на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота. Облучение образцов проводили также при температуре жидкого азота в кварцевых ампулах при исходном давлении 10⁻⁵ тор.

Измерение вязкости исходных и облученных образцов проводили в ТГФ (Ф-2) и тетрахлорэтане (Д-9) при 20±0,05° для четырех-пяти концентраций. Характеристическую вязкость находили графической экстраполяцией на нулевую концентрацию по уравнению Хаггинса [6]. Для расчета \bar{M}_n использовали известные зависимости [7, 8]. Средневесовой молекулярный вес \bar{M}_w облученных и исходных образцов определяли

Таблица 1

**Радиационный выход деструкции, спшивания
и образования газообразных веществ в облученных
образцах полимеров**

Параметр	Ф-2	Д-9	Параметр	Ф-2	Д-9
G_p	0,064	0,019	G_{CO}	0,012	0,008
G_c	0,021	0,027	$G_{\text{CO}_2}/G_{\text{CO}}$	3,580	1,870
G_{H_2}	0,008	0,006	$G_{\text{CO}_2} + G_{\text{CO}}$	0,055	0,023
G_{CO_2}	0,043	0,015			

Таблица 2

Зависимость параметров сетки полиарилатов от дозы облучения

Доза, Мрад	s	δ	$n_c \cdot 10^{-11}$	\bar{M}_c	Доза, Мрад	s	δ	$n_c \cdot 10^{-11}$	\bar{M}_c
Полиарилат Д-9									
500	0,97	1,25	3,79	38000	7000	0,13	14,28	43,36	3300
750	0,65	1,85	5,52	26200	10000	0,10	28,55	86,71	1670
1000	0,52	2,25	6,82	21200	15000	0,09	49,97	151,75	950
1500	0,30	4,00	12,14	11900	Полиарилат Ф-2				
2000	0,24	5,26	15,97	9050	2000	0,98	1,34	3,07	13000
3000	0,19	6,89	20,93	6900	3000	0,85	2,46	5,62	7080
4000	0,18	7,69	23,35	6200	4000	0,83	2,81	6,43	6200
5000	0,14	11,10	33,72	4300	5000	0,78	4,54	10,38	3800

из седиментационных данных по методу Арчибальда [9] на ультрацентрифуге Г-120 (фирма «МОМ», Венгрия) в тетрахлорэтане (Д-9) и ТГФ (Ф-2) при 20±0,1°. Для определения гель-фракции растворимую часть полимера экстрагировали хлороформом (Ф-2) и тетрахлорэтаном (Д-9) на пористых стеклянных фильтрах ПС-2 при 25°. Оставшуюся на поверхности фильтра нерастворимую часть полимера сушили в вакууме при температуре 100° до постоянного веса. Газообразные продукты радиолиза определяли на хроматографе «Цвет-4»; высококипящие продукты идентифицировали тонкослойной хроматографией.

Процесс облучения полимерных образцов сопровождается образованием двух фракций: нерастворимой (гель-фракции) и растворимой (золь-фракции). Гель-фракция в образцах Д-9 обнаруживается при дозе 500 Мрад, тогда как появление ее в образцах полиарилата Ф-2 наблюдается при дозе 2000 Мрад. Первоначально гель представляет собой сильно набухшие прозрачные сгустки, взвешенные в объеме растворителя. С увеличением дозы облучения набухание частиц уменьшается, и при конечных дозах частицы геля уже не агрегируют в общую массу, а сохраняют индивидуальную форму. Как показал анализ полученных результатов, для оценки влияния радиации на свойства полимеров, в частности на развитие каждого из одновременно протекающих процессов деструкции и структу-

Таблица 3

Влияние излучения на гидродинамические характеристики полиарилатов

Доза, Mrad	Ф-2				Д-9			
	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_η	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_η
0	0,43	56,0	59,0	1,05	0,93	40,7	47,6	1,15
50	0,39	47,5	55,0	1,16	0,89	37,7	50,3	1,32
100	—	—	—	—	0,85	34,8	60,4	1,72
200	0,34	37,7	53,8	1,42	—	—	—	—
250	—	—	—	—	0,95	42,4	120,0	2,83
500	0,28	27,2	51,5	1,89	—	—	—	—
1000	0,24	21,0	50,0	2,38	—	—	—	—
1500	0,24	21,0	65,0	3,10	—	—	—	—

Таблица 4

Параметры разветвленности облученных полиарилатов *

Доза, Mrad	Ф-2				Д-9			
	$[\eta]_L^*$, дл/г	$[\eta]_P$, дл/г	$g^{1/2}$	m	$[\eta]_L$, дл/г	$[\eta]_P$, дл/г	$g^{1/2}$	m
0	0,43	0,43	1,00	0,0	0,93	0,93	1,00	0,0
50	0,43	0,39	0,92	0,3	1,02	0,89	0,85	0,6
100	—	—	—	—	1,10	0,85	0,73	2,4
200	0,42	0,34	0,81	0,9	—	—	—	—
250	—	—	—	—	1,72	0,95	0,55	6,0
500	0,41	0,28	0,69	3,0	—	—	—	—
1000	0,40	0,24	0,60	4,6	—	—	—	—
1500	0,47	0,24	0,51	7,0	—	—	—	—

* $[\eta]_L$ рассчитана по уравнению Марка — Куна — Хаувинка с параметрами, приведенными в табл. 3 для \bar{M}_w , соответствующих разветвленным образцам.

рирования, наиболее подходящим оказался метод определения веса гель-фракции [10, 11]. При этом удалось установить (рис. 1), что в области доз выше точки гелеобразования зависимость количества золь-фракции s от дозы облучения r представляет собой прямую линию в координатах $(s + \bar{s}) - f(r^{-1})$. Такой характер зависимости свидетельствует не только о наиболее вероятном ММР исходных полимеров, но и о том, что разрывы и спшивание полимерных цепей происходит по закону случая, а плотность разрывов p и спшивания q пропорциональны дозе излучения.

Обработка полученных результатов (рис. 1) с использованием зависимости [12]

$$s + \bar{s} = p_0/q_0 + \frac{2w}{q_0 \bar{M}_w r},$$

где p_0 и q_0 — соответственно вероятности разрыва и спшивания цепей на единицу дозы излучения; w — молекулярный вес повторяющегося звена; \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес исходного полимера, показала, что отношения вероятностей разрыва и спшивания макромолекул полиарилатов Ф-2 (1,53) и Д-9 (0,35) существенно отличаются друг от друга, так же как отличаются и абсолютные значения p_0 ($2,98 \cdot 10^{-5}$ для Ф-2 и $0,94 \cdot 10^{-5}$ для Д-9) и q_0 ($1,95 \cdot 10^{-5}$ для Ф-2 и $2,7 \cdot 10^{-5}$ для Д-9). Эти данные свидетельствуют о том, что вероятность спшивания цепей полиарилата Д-9 под действием излучения примерно в три раза выше вероятности их разрыва, тогда как у полиарилата Ф-2 разрыв цепей является преобладающим. Характерно, что и гель-фракция полиарилата Д-9 характеризуется более плотной

сеткой, чем у полиарилата Ф-2. На высокую радиационную стойкость полиарилатов указывают также радиационный выход разрывов G_p и образовавшихся поперечных связей G_c (табл. 1), а также ряд других параметров сетки (табл. 2), рассчитанных по уравнениям

$$G_p = 0,96 \cdot 10^6 \frac{p_0}{w}; \quad \bar{M}_c = \frac{\bar{M}_w}{2} (s + \sqrt{s} - p_0/q_0);$$

$$G_c = 0,48 \cdot 10^6 \frac{q_0}{w}; \quad n_c = \frac{N_A w}{\left(s + \sqrt{s} - \frac{p_0}{q_0} \right) \bar{M}_w} = \frac{\delta w N_A}{2 \bar{M}_w},$$

где n_c — число поперечных связей на 1 осново-моль; δ — коэффициент спшивания; \bar{M}_c — молекулярная масса цепи между поперечными связями. Следует отметить, что значение суммарного радиационного выхода разрывов

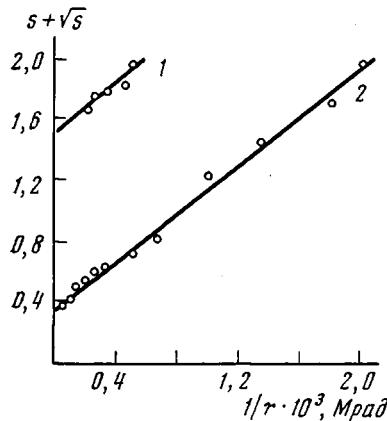


Рис. 1

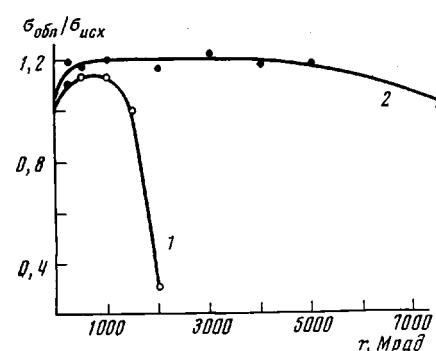


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $s + \sqrt{s}$ от обратной величины дозы облучения для полиарилатов Ф-2 (1) и Д-9 (2)

Рис. 2. Зависимости прочности пленок полиарилатов Ф-2 (1) и Д-9 (2) от дозы облучения

и поперечных связей полиарилата Д-9 почти в два раза меньше, чем у Ф-2, что свидетельствует о меньшем числе повреждений макромолекул Д-9 под действием излучения и их более высокой радиационной стойкости. Значительно меньшая доза, требующаяся для образования геля при облучении образцов Д-9 по сравнению с Ф-2, связана, таким образом, только тем, что имеющие место под действием излучения химические реакции в образцах Д-9 приводят в основном к образованию сетчатой структуры.

Конкурирующие процессы структурирования и деструкции находят свое отражение в изменении прочностных свойств пленок облученных полимеров (рис. 2). Повышенная радиационная стойкость и превалирующее спшивание полимерных цепей обеспечивают сохранение прочностных свойств облученных пленок полиарилата Д-9 при очень высоких дозах, тогда как близкие по своей вероятности процессы деструкции и структурирования в образцах полиарилата Ф-2 приводят к существенному снижению прочности уже при дозе 2000 Мрад.

Для правильного понимания характера образования трехмерной сетки необходимо было изучить поведение полимеров в области доз, предшествующих появлению в них гель-фракции. Как видно из табл. 3, действие γ -излучения приводит к изменению вязкости и абсолютного молекулярного веса в начальный период облучения. При этом в случае полимера Д-9 характеристическая вязкость несколько падает (до доз ~ 100 Мрад), а затем

возрастает, тогда как средневесовой молекулярный вес монотонно растет. Характеристическая вязкость полиарилата Ф-2 понижается во всем наблюдаемом интервале доз, тогда как изменение средневесового молекулярного веса от дозы носит экстремальный характер с минимумом при дозе ~ 1000 Мрад. Однако в обоих случаях явно выражена тенденция полимеров к разветвлению под действием излучения, поскольку отношение средневесового молекулярного веса к средневязкостному заметно возрастает с

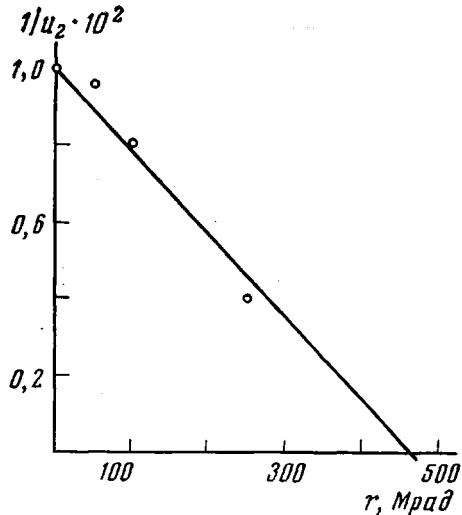


Рис. 3

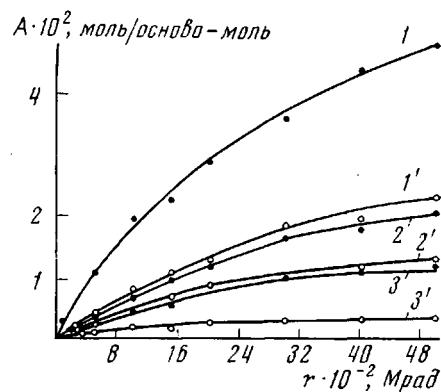


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые выделения летучих продуктов радиолиза A : 1, 1' – CO_2 , 2, 2' – CO , 3, 3' – H_2 для Ф-2 и Д-9 соответственно

ростом дозы излучения [13–15]. Для количественной оценки степени разветвленности облученных полипарилатов использовали известную зависимость [13]

$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} = g^{\frac{m}{2}} = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-\frac{1}{2}},$$

связывающую характеристическую вязкость разветвленного $[\eta]_p$ и соответствующего ему по молекулярной массе линейного $[\eta]_n$ полимеров с числом ветвлений m , приходящихся на одну макромолекулу. Полученные данные (табл. 4) показывают, что число ветвлений в полимере Д-9 выше соответствующих значений для полипарилата Ф-2 при равных дозах облучения. С увеличением дозы разветвленность макромолекул возрастает, достигая максимального значения в области, предшествующей образованию геля. Таким образом, механизм первичного гелеобразования, очевидно, обусловлен дальнейшим разветвлением молекул полимеров и сводится к взаимодействию двух или более сильно разветвленных макромолекул между собой.

Согласно теории [16], скорость увеличения средневесового молекулярного веса в области ниже гель-точки зависит от значения отношения p_0/q_0 и связана с дозой облучения зависимостью

$$\frac{1}{u_2'} = \frac{1}{u_2} + (p_0/2 - q_0)r,$$

где u_2' и u_2 – средневесовые степени полимеризации облученного и исходного образцов, причем значение отношения p_0/q_0 должно быть постоянным в исследуемом диапазоне доз облучения. Как видно из рис. 3, зависимость

изменения молекулярного веса полимера Д-9 от дозы хорошо совпадает с теоретической и показывает, что гель-точка достигается при облучении дозой ~ 470 Мрад, что хорошо соответствует данным, полученным на основе анализа изменения золь-фракции (рис. 1). Необходимо отметить, что описанной выше зависимости средневесового молекулярного веса от дозы облучения не удается обнаружить при анализе поведения полиарилата Ф-2 в условиях облучения. Следует предположить, что это связано прежде всего с непостоянством отношения p_0/q_0 в области доз, лежащих ниже гель-точки. Такое явление в свою очередь обусловлено, видимо, наличием в цепи полимера химических связей разного типа (сложноэфирная связь основной цепи, лактонный цикл), радиационная устойчивость которых различна. По мере исчезновения одного из типов связей соотношение числа разрывов и образовавшихся попечных связей становится меньше единицы и в дальнейшем стабилизируется, на что указывает ход зависимости количества золь-фракции от дозы облучения выше гель-точки (рис. 1) *.

Среди газообразных продуктов радиолиза полиарилатов удалось обнаружить окислы углерода, водород, а также следы бензола и ацетилена. Характер накопления основных газообразных продуктов представлен на рис. 4. Значения радиационных выходов, найденные на начальных линейных участках кинетических кривых (табл. 1), подтверждают высокую радиационную стойкость исследованных полиарилатов. Кроме газообразных веществ в продуктах радиолиза были идентифицированы дифенилметан, диоксибензофенон, диоксидифенилметан, фенолфталеин (или фенолфлуорен в случае полиарилата Д-9). Гомолитический характер основных процессов, ответственных за образование продуктов радиолиза, подтверждается спектрами ЭПР, которые представляют собой асимметричные синглеты со следами слаборазрешенной сверхтонкой структуры.

Состав продуктов радиолиза, где преобладают окислы углерода, указывают на то, что разрушению подвержены прежде всего сложноэфирные связи, которые, как известно [17], разлагаются в этих условиях с выделением либо окиси (распад CO—O-связи) либо двуокиси углерода. Как видно из табл. 1, распад сложноэфирной связи полиарилатов происходит преимущественно с выделением CO_2 , причем в случае полиарилата Д-9 выход CO_2 в 1,87 раза выше выхода окиси углерода. У полиарилата Ф-2 кроме сложноэфирной связи дополнительный вклад в выход окислов углерода вносит лактонный цикл. При этом оказалось (табл. 1), что суммарный радиационный выход окислов углерода при радиолизе полиарилата Ф-2 в 2,43 раза выше, чем при распаде Д-9, что существенно выше того значения, которого следовало ожидать, исходя из правила аддитивности. Из этих данных вытекает, что лактонный цикл в первую очередь подвержен разрушению под действием радиации, причем увеличение соотношения CO_2/CO указывает на то, что вероятность распада лактонного цикла с вы-

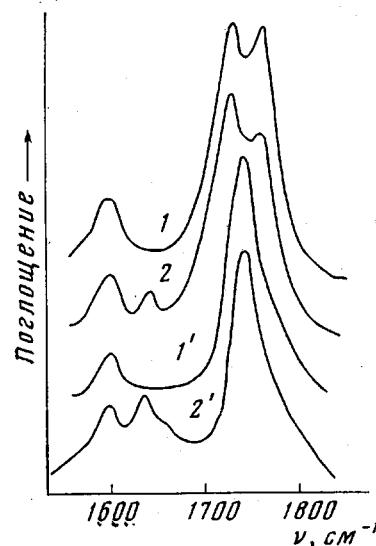


Рис. 5. ИК-спектры исходных (1, 1') и облученных (2, 2') дозой 3000 Мрад образцов полиарилатов Ф-2 и Д-9 соответственно

* Различное поведение полиарилатов могло быть обусловлено фазовым состоянием как исходных, так и облученных полимеров. Однако полученные рентгенограммы показывают, что оба полимера в исходном состоянии аморфны и не претерпевают существенных фазовых превращений в процессе облучения.

делением CO_2 выше, чем при разложении сложноэфирной связи. Более интенсивный распад лактонного цикла подтверждается также данными ИК-спектроскопии (рис. 5), где удается проследить более быстрое исчезновение полосы поглощения в области 1765 cm^{-1} , характеризующей карбонильную группу лактонного цикла, по сравнению с полосой поглощения при 1720 cm^{-1} , относящейся к карбонильной группе сложноэфирной связи.

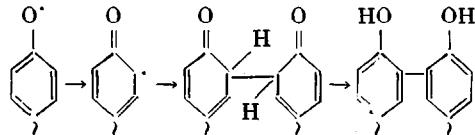
Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие в боковом заместителе полиэфира системы сопряженных связей, замкнутых в цикл, приводит к повышению радиационной стойкости полимера и понижает вероятность процессов, приводящих к деструкции полимерных молекул. Такой вывод хорошо согласуется с данными работы [3] по радиолизу этих полимеров на воздухе, где была обнаружена повышенная радиационная стойкость полиарилата Д-9 по сравнению с Ф-2. Однако имеют место и существенные различия. В частности, при облучении в присутствии кислорода воздуха гель-фракция не образуется. Одновременно в этих условиях происходит уменьшение абсолютного молекулярного веса. Кроме того, суммарный выход газообразных продуктов при радиолизе на воздухе значительно выше. Такие результаты свидетельствуют о том, что присутствие кислорода воздуха в облучаемом объеме не только интенсифицирует радиационно-химические реакции образцов полиарилатов, но также в заметной мере увеличивает вероятность процессов деструкции.

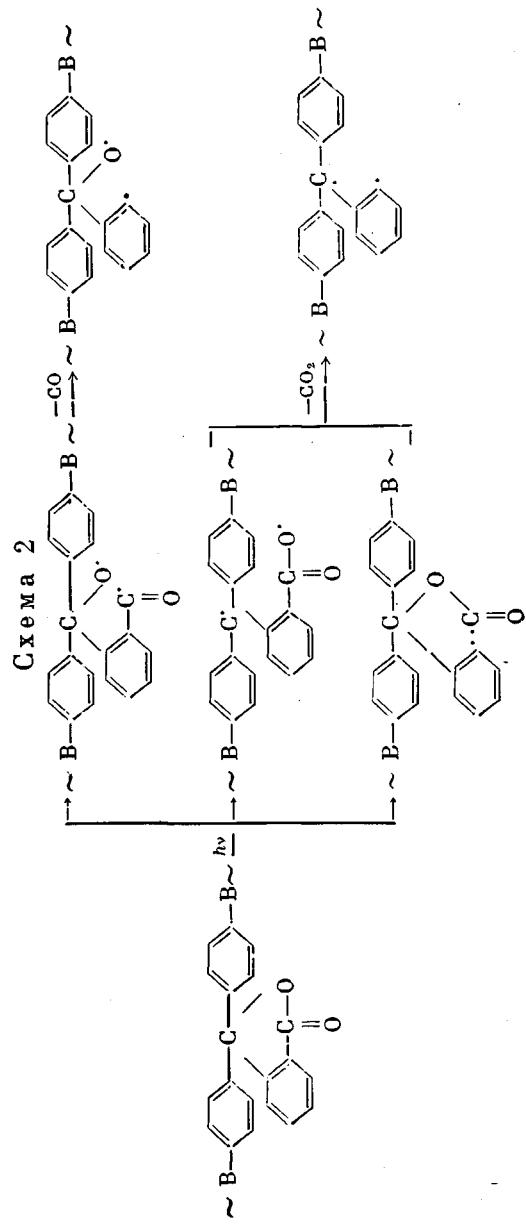
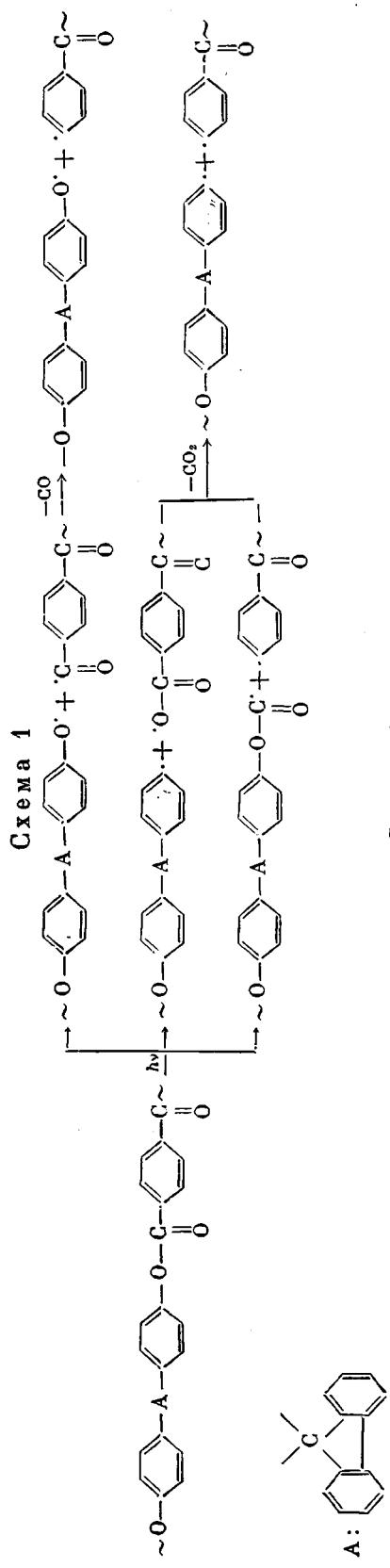
Сопоставление результатов, полученных методом газовой и тонкослойной хроматографии, ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также данных по изменению гидродинамических характеристик полиарилатов, позволяет представить начальный период распада при облучении в вакууме (на примере полиарилата Д-9) в виде схемы 1.

Как видно из приведенной схемы, образование окислов углерода связано с диссоциацией ацильных и карбонильных радикалов, образующихся при распаде гетеросвязи основной цепи полиэфира в процессе облучения, что хорошо согласуется с известными данными [18], о невысокой устойчивости радикалов подобного типа. Образующиеся после диссоциации фенильные радикалы или взаимодействуют с бензольными ядрами близлежащих молекул с образованием поперечных связей за счет концевого сшивания или вступают в реакцию с водородом (на это указывает появление в продуктах радиолиза бензола и дифенилметана), что приводит к понижению молекулярного веса. Нельзя исключить возможности уменьшения молекулярного веса полиарилатов вследствие непосредственного взаимодействия водорода с ацильными и карбонильными радикалами с образованием альдегидных и кислотных концевых групп [17]. Радиолиз полиарилата Ф-2, кроме того, осложнен разрывом лактонного цикла, распада которого можно представить реакциями, приведенными на схеме 2.

Как видно из схемы, увеличение вероятности деструктивных процессов при облучении полиарилата Ф-2 обусловлено дальнейшими превращениями бирадикалов, приводящими к распаду основной цепи у центрального углеродного атома исходного бисфенола, с образованием таких соединений, как диоксибензофенон, дифенилметан, диоксидифенилметан.

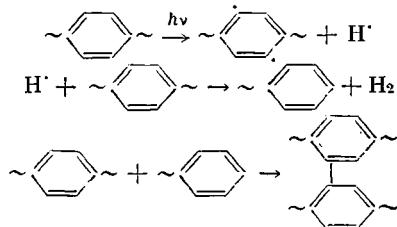
Большой интерес представляет поведение наиболее стабильных феноксильных радикалов. Как известно [19], радикалы фенолов, замещенных в положении 2, 4, изомеризуются в *o*-хиноидные радикалы, которые рекомбинируют с образованием димера с последующей изомеризацией в бисфенол. Поскольку разрушение полиарилатов приводит к образованию *пара*-замещенных феноксильных радикалов, можно полагать, что такая изомеризация имеет место и при их радиолизе по схеме





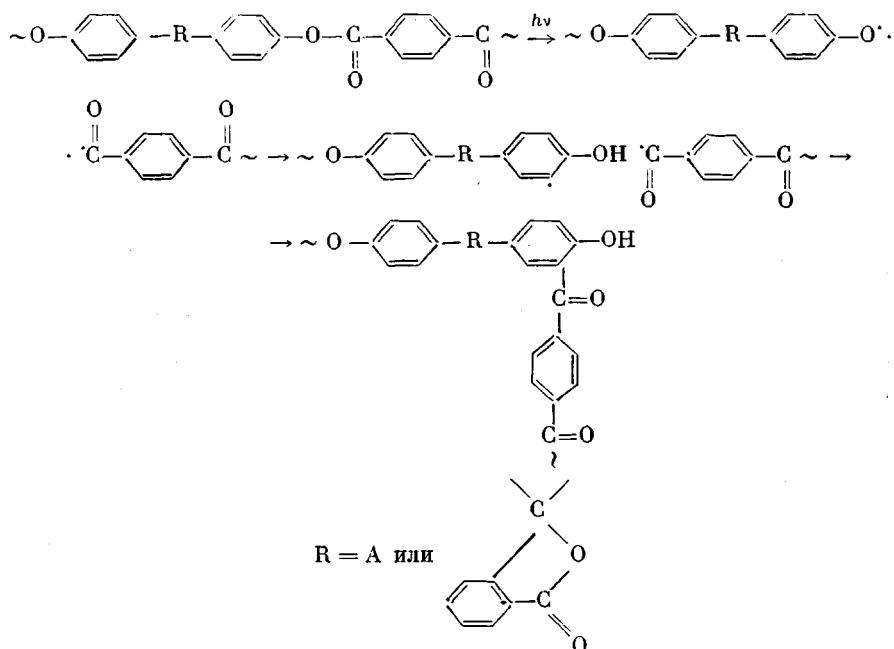
B: ~ $\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}$ ~.

В то же время, по-видимому, часть феноксильных радикалов рекомбинирует с водородом с образованием концевых гидроксильных групп (появление в продуктах радиолиза исходных бисфенолов), что приводит к деструкции полимерных цепей. Образование трехмерной сетки также тесно связано с реакцией рекомбинации полифениленовых радикалов по схеме [20]



которую подтверждает наличие в продуктах радиолиза молекулярного водорода.

Наряду с процессами деструкции и структурирования в процессе радиационного воздействия полиэфиры претерпевают и другие изменения химического строения. В частности, это проявляется в том, что в процессе облучения в полиарилатах возникают *o*-оксикетоновые группировки, образование которых можно представить следующей схемой:



Такое направление реакции доказано для случая изменения строения полиарилатов под действием УФ-света [21–23], причем показано, что перегруппировка носит радикальный характер. Действительно, в условиях, γ -облучения образцы полиарилатов желтеют, а в УФ-спектрах образцов появляются области поглощения с максимумами при 280 и 340–360 нм. Убедительным подтверждением образования *o*-оксикетоновых групп является также появление в ИК-спектрах полиэфиров полос поглощения в области 1640 (рис. 5) и $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, характерных соответственно для карбонильных и гидроксильных групп, находящихся в *ортого*-положении относительно друг друга.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полиарилаты Ф-2 и Д-9 обладают высокой радиационной стойкостью в условиях воздействия γ -излучения в вакууме, причем влияние γ -излучения сводится к сложным химическим изменениям строения полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Чжао Сян-цзунь, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, П. Я. Глазунов, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 126.
2. В. В. Родз, В. В. Коршак, В. В. Ляшевич, Е. Н. Егоров, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1437.
3. В. В. Коршак, В. В. Ляшевич, В. В. Родз, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., A17, 1684, 1975.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Авт. свид. 231120, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 35, 86.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
6. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
7. Л. В. Дубровина, Диссертация, 1966.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Р. С. Величко-ва, Высокомолек. соед., A11, 16, 1969.
9. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
10. L. Valentine, J. Oil and Colour Chemists. Assoc., 47, 971, 1964.
11. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
12. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
13. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
14. B. H. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
15. В. В. Коршак, В. В. Родз, В. В. Ляшевич, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A16, 1955, 1974.
16. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во, иностр. лит., 1962.
17. Р. Болт, Дж. Керрол, Действия радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 93.
18. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
19. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
20. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, «Химия», 1968.
21. D. Bellus, Z. Manasek, P. Hrdl'ovic, P. Slava, J. Polymer Sci., C 16, 267, 1967.
22. H. Kobsa, J. Organ. Chem., 27, 2293, 1962.
23. В. В. Коршак, Э. И. Сайд-Галиев, Высокомолек. соед., A16, 2002, 1974.