Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1977 № 2

УДК 541.64 : 532.72

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ДИФФУЗИОННОГО И РАДИКАЛЬНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЫХОДА ИЗ КЛЕТКИ ПО ДАННЫМ О РАСПАДЕ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ В ЖИДКОСТЯХ И ПОЛИМЕРАХ

Б. Р. Смирнов, В. Д. Сухов

Классическая модель клеточного эффекта Рабиновича – Франка и Нойеса лишь качественно правильно предсказывает тенденцию к понижению эффективности выхода из клетки продуктов мономолекулярного распада. Количественное применение уравнений теории приводит к расхождению с экспериментом в средах с низким коэффициентом диффузии на несколько порядков. Концепция о радикально-акцепторном механизме (без дополнительных предположений об аномально высокой реакционной способности радикалов в клетке) не согласуется с результатами исследований в средах с низким коэффициентом диффузии ни качественно, ни количественно.

Основы современной теории диффузионно-контролируемых реакций были заложены в 1915–1917 гг. Смолуховским [1]. Дальнейшее развитие идеи Смолуховского получили в работах Рабиновича и Франка [2, 3] и Нойеса [4]. Согласно современным представлениям, основное отличие жидкофазных реакций от газофазных заключается в том, что в жидкости пара реагирующих частиц, образовавшаяся в результате мономолекулярной реакции или диффузионного перемещения, расходится не мгновенно, а сосуществует в течение некоторого времени τ. Это позволяет описать реакцию пары в клетке как квазимономолекулярный элементарный акт с константой скорости $k_р'$, а всю совокупность элементарных физических и химических процессов для мономолекулярной реакции представить в виде следующей кинетической схемы:

1) $\mathrm{I} \xrightarrow{k_0} [\dot{\mathrm{R}}\dot{\mathrm{R}}]$ — распад исходной молекулы с образованием пары в клетке

2) $[\dot{\mathrm{R}}\dot{\mathrm{R}}] \xrightarrow{k_у'} 2\mathrm{R}^{\cdot}$ — диффузионное разобщение пары

3) $[\dot{\mathrm{R}}\dot{\mathrm{R}}] \xrightarrow{\gamma k_р'} \mathrm{I}$ — образование исходной молекулы

4) $[\dot{\mathrm{R}}\dot{\mathrm{R}}] \xrightarrow{(1-\gamma) k_р'} \Pi$ — образование других продуктов,

где γ — вероятность образования исходной молекулы I при внутриклеточной реакции, $k_д'=6D/l^2$ [1] (D — коэффициент диффузии, l — длина свободного пробега).

Обсчет этой кинетической схемы традиционными методами химической кинетики приводит к выражениям для эффективной константы скорости распада $k_{расп}=-(1/[\mathrm{I}](d[\mathrm{I}]/dt)$ и эффективности выхода продуктов распада из клетки $f=-(d[\dot{\mathrm{R}}]/dt)/2(d[\mathrm{I}]/dt)$

$$k_{расп}=k_0\left(1-\frac{\gamma k_р'}{k_д'+k_р'}\right) \qquad (\mathrm{I})$$

$$f=\frac{k_д'}{k_д'+(1-\gamma)k_р'} \qquad (\mathrm{II})$$

которые переходят в уравнение Рабиновича [2, 3] или Нойеса [4] при соответствующих подстановках величин $k_д'$ и $k_р'$. Существенным для дальнейшего рассмотрения является вывод о корректности описания диффузионного акта «квазихимической» реакцией (2). Это позволяет нам использовать тот же прием при описании более сложных моделей.

Сопоставление теории клеточного эффекта и данных эксперимента. Уравнения (I) и (II) подвергали неоднократной экспериментальной проверке прежде всего применительно к реакциям гомолитического распада с образованием активных свободных радикалов. Однако из-за трудностей, связанных с определением коэффициента диффузии высокореакционных частиц, обычно исследовали связь $k_{расп}$ и f не с D, а с вязкостью η в стоксовом приближении

$$D=RT/3\pi\eta r, \qquad \text{(III)}$$

где r — радиус частицы. Уравнения (I) и (II) путем подстановки (III) можно привести к виду, линейному относительно η

$$\frac{1-f}{f}=\frac{2\pi\eta r^3}{RT}\cdot\frac{1}{k_р'(1-\gamma)} \qquad \text{(IIa)}$$

В ранних работах было показано, что теория клеточного эффекта позволяет качественно объяснить, почему при мономолекулярных реакциях с образованием активных свободных радикалов даже в маловязких жидкостях $f<1$. Количественные исследования [5—9] в маловязких жидкостях (в диапазоне изменения вязкости 0,003—0,1 *пуаз*) показали, что в соответствии с теорией наблюдается уменьшение f с ростом вязкости. Однако измерения, проведенные в более широком диапазоне изменения вязкости [10—13], показали, что с ростом вязкости выше 0,1 *пуаз* величина f стремится не к нулю, как это следует из уравнения (II), а к некоторому пределу, зависящему от природы распадающегося вещества. К сожалению, во многих работах, в которых проверялось уравнение (IIa) при высокой вязкости среды, использовали добавки полимеров без учета того обстоятельства, что для растворов полимеров уравнение (III) не выполняется: экспериментальные значения D для низкомолекулярных веществ на много порядков выше, чем рассчитанные по уравнению (III) [14]. Более того, как было показано в работах [15—17], не существует и универсальной корреляции между D и η (например, в концентрированных растворах коэффициент диффузии не зависит от молекулярной массы полимера, в то время как $\eta\sim M^{3,5}$). В связи с этим возникает необходимость в повторной проверке теории с корректной обработкой данных.

Для рассмотрения в нашей статье были выбраны лишь те работы, в которых сопоставляется кинетика мономолекулярного гомолитического распада в маловязких жидкостях и чистых полимерах. В полимерах диффузию низкомолекулярных веществ неоднократно изучали экспериментально; полученные данные обобщены в монографии [14]. Определяющим фактором для коэффициента диффузии является молекулярная масса (или размер) диффундирующего низкомолекулярного вещества; влияние формы молекулы, специфического взаимодействия и т. д., хотя и существенно, но изменяет D лишь в пределах одного порядка. Это позволяет оценить порядок величины коэффициента диффузии для активных продуктов мономолекулярной реакции по известной величине D для неактивного низкомолекулярного вещества, близкого по молекулярной массе и форме молекулы. Таким образом, открываются возможности для полуколичественной проверки теории клеточного эффекта в широком диапазоне изменения D.

В табл. 1 приведены значения величин f для распада одних и тех же соединений в маловязкой среде f_0, в различных полимерных средах f, а также порядок величины D_0 и D для тех же сред. При расчете эффективности выхода из клетки для полимерной среды предполагалось, что в

соответствии с теорией $k_р'(1-\gamma)=\text{const}$ и отношения констант скоростей диффузионной стадии в маловязкой и полимерной среде $k_{0д}'/k_д'=D_0/D$. Принимая во внимание также $D \ll D_0$, получим из выражения (II) уравнение для расчета f в полимере

$$f \simeq \frac{f_0}{1-f_0} \cdot \frac{D}{D_0} \qquad \text{(IV)}$$

В табл. 1 можно видеть, что экспериментальные значения f по порядку величины существенно выше расчетных (хотя отличия и не столь разительны, как в работах, в которых f оценивалась в приближении $k_{0д}/k_д = \eta/\eta_0$). Из теории клеточного эффекта следует, что, если два вещества при распаде в маловязкой среде имеют равные значения f_0, то и в вязкой среде значения f должны быть близки. Данные табл. 1 опровергают и это предсказание. Рассмотрим, например, распад ДАК и перекиси бензоила (ПБ). При распаде они дают, соответственно, изобутиронитрильные и бензоилоксирадикалы, близкие по геометрическим размерам. Совпадают для них и величины эффективности в маловязких жидкостях. Однако в полимерных средах (стекла диметакрилата бутандиола с конверсией около 60%, полипропилен) эффективность выхода бензоилоксирадикалов выше более чем на порядок.

Таким образом, можно констатировать, что теория клеточного эффекта в виде, предложенном Рабиновичем и Нойесом, носит сугубо приближенный характер. Эта теория правильно предсказывает лишь общую тенденцию к уменьшению f с уменьшением D в среде, но не в состоянии предсказать правильный порядок величины эффективности выхода из клетки. Ряд исследователей [10, 11, 18] ранее обращали внимание на это обстоятельство. Хотя их выводы основывались на некорректном применении уравнения (III), но предпринятая нами проверка показала, что эти выводы качественно верные.

Для объяснения наблюдаемых отклонений от предсказаний теории в настоящее время выдвинуты две концепции: модель радикально-акцепторного выхода из клетки [11] и модель, в которой предполагается, что существенную роль в клеточных процессах играет не только поступательная, но и вращательная диффузия [15].

Радикально-акцепторный механизм выхода из клетки. В 1957 г. Хаазом [11] было выдвинуто предположение, что в полимерных средах с низким коэффициентом диффузии разобщение частиц, образующих пару, может происходить прямым взаимодействием с молекулами субстрата S. Адекватное модели кинетическое описание должно включать помимо элементарных актов (1)—(4) также стадию реакции с субстратом — (5а) или (5б)

$$\text{5а)}\ [\dot{R}\dot{R}] + S_1H \xrightarrow{k_x'} \dot{R} + RH + S_1^{\cdot}$$

$$\text{5б)}\ [\dot{R}\dot{R}] + S_2 \xrightarrow{k_x'} R^{\cdot} + RS_2^{\cdot}$$

Здесь стадия (5а) представляет реакцию акцептирования передачей цепи, а (5б) — присоединение, например, к ненасыщенным группам субстрата.

Математическая обработка этой кинетической схемы в квазистационарном приближении дает следующие выражения для $k_{расп}$ и f:

$$k_{расп} = k_0 \left(1 - \frac{\gamma k_р'}{k_д' + k_р' + k_x'}\right) \qquad \text{(V)}$$

$$f = \frac{k_д' + k_x'}{k_д' + (1-\gamma) k_р' + k_x'} \qquad \text{(VI)}$$

Таблица 1

Выход радикалов из клетки в полимерных средах. Экспериментальные величины и рассчитанные из теории Франка – Рабиновича

Инициатор *	f_0	Полимер	T, °C	D [14]	Выход из клетки в полимере: оценка по уравнению (4)	Выход из клетки в полимере: экспериментальный	Литература и метод **
		Полиэтилен	80	10^{-6}–10^{-7}	10^{-2}–10^{-3}	0,12±0,03	[13], а
		Полистирол	80	10^{-8}	10^{-3}–10^{-4}	0,06±0,03	[13], а
ДАК	0,6 [20]	Полистирол / Этилбензол	80	1:(10^{5}–10^{8})	10^{-3}–10^{-4}	1:50	[25], а
		Полидиметакрилат бутандиола ***	0–70	10^{-9}–10^{-10}	10^{-4}–10^{-5}	0,015±0,03	[15, 18], б
ПБ	0,5 [20]	Полипропилен (изотактический)		10^{-7}	10^{-2}	0,15	[26], в
	0,8 [15]	Полидиметакрилат бутандиола ***	60–100	10^{-9}–10^{-10}	10^{-4}–10^{-5}	0,17±0,05	[18], б
		Полипропилен (атактический)	120	10^{-7}–10^{-6}	10^{-2}–10^{-3}	0,045	
			130			0,069	[13], а
			140			0,073	
ПК		Полипропилен (изотактический)		10^{-7}	10^{-3}	0,1	[26], б
		Полиэтилен / Кумол		1:(10^{6}–10^{7})	10^{-2}–10^{-3}	1:8	[27], д
ПЛК	0,57	Полистирол	70–90	10^{-8}	10^{-3}	0,33±0,05	[13], а
		Полиэтилен	80	10^{-6}–10^{-7}	10^{-2}–10^{-3}	0,46±0,1	
ПСК		Полистирол	80	10^{-8}	10^{-3}	0,20±0,06	[13], а
ПМК		Полистирол	80	10^{-8}	10^{-3}	0,20±0,06	[13], а
ППК		Полистирол / Этилбензол	80	1:(10^{5}–10^{8})	10^{-3}	1:2,5	[25], а
ЦПК		Полидиметакрилат бутандиола ***	40–70	10^{-9}–10^{-10}	10^{-4}–10^{-5}	0,15±0,05	[18], б

* ПК — перекись дикумила, ПЛК — перекись лауриловой кислоты, ПМК — перекись масляной кислоты, ППК — перекись пальмитиновой кислоты, ПСК — перекись стеариновой кислоты.

** а — Ингибиторный метод; б — метод ЭПР; в — хроматография продуктов распада; д — метод иодметрического титрования.

*** Полимеризат с конверсией 60%, 4 *моль/л* двойных связей.

В среде с низким D можно положить, что $k_д' \ll k_x'$. В этом предельном случае

$$f_\infty = \frac{k_x'}{(1-\gamma)k_р' + k_x'} = \text{const} \qquad \text{(VII)}$$

Таким образом, математическая обработка модели радикально-акцепторного выхода из клетки приводит к выводу, что в средах с низким D величина f стремится к не зависящему от коэффициента диффузии пределу, определяемому уравнением (VII). Этот вывод находится в качественном соответствии с данными табл. 1. Далее в соответствии с уравнением (7) следует ожидать, что если сравнивать эффективности выхода из клетки при распаде различных веществ в одних и тех же высоковязких средах, то величины f должны коррелировать с реакционной способностью радикала в данном субстрате. Действительно, если сравнивать величины f для различных инициаторов в полидиметакрилате бутандиола [15, 18], то эффективность выхода из клетки для малореакционного изопропилнитрильного радикала, образующегося при распаде ДАК, оказывается на порядок ниже, чем для активных радикалов, образующихся при распаде ПБ или дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК). Менее отчетливо такая зависимость наблюдается при распаде различных инициаторов в полистироле или полиэтилене. Однако если рассмотреть данные табл. 1 для одного и того же радикала в разных субстратах, то можно видеть, что корреляции f с реакционной способностью субстрата, которая должна была бы наблюдаться в соответствии с концепцией радикально-акцепторного механизма, в действительности нет. Особенно отчетливо это видно на примере распада ДАК. Известно, что при распаде в маловязких углеводородных средах изопропилнитрильные радикалы практически не реагируют с субстратом и удается количественно выделить продукты рекомбинации [19]. Напротив, в присутствии виниловых мономеров эти радикалы количественно акцептируются двойной связью [20]. В соответствии с этим можно было ожидать, что в матрице полидиметакрилата бутандиола с 60%-ной конверсией выход радикалов из клетки будет существенно выше, чем в полиэтилене или в полистироле. Из данных табл. 1 следует, что величины f в этих средах в пределах ошибки эксперимента совпадают, причем в полиэтилене даже несколько выше, чем в полимеризатах диметакрилата бутандиола. Аналогично в случае распада перекиси дикумила в полиэтилене и полипропилене можно было ожидать более высокого выхода радикалов в полипропилене, содержащем подвижный атом водорода при третичном углеродном атоме. Однако и здесь корреляции с реакционной способностью субстрата нет.

Для окончательного суждения о правомерности концепции радикально-акцепторного выхода из клетки мы попытаемся количественно оценить порядок величины f для этого механизма. При этом мы будем по-прежнему полагать, что $(1-\gamma)k_р = \text{const}$ и что $k_д' = 6D/l^2$. Задача расчета сводится, таким образом, к оценке величины k_x'. Для этой оценки мы воспользуемся данными по константам скоростей k_x'' для соответствующих бимолекулярных реакций «уединенных» радикалов с различными субстратами. Этот прием предполагает, что реакционная способность радикалов в паре точно такая же, как и для «уединенного» радикала. Для вывода уравнения, связывающего k_x'' и k_x', представим механизм бимолекулярной реакции в жидкой фазе как совокупность диффузионных и химических актов:

6) $R + SH \xrightarrow{k_д''} [RSH]$ — образование пары за счет диффузии

7) $[RSH] \xrightarrow{k_x'} RH + \dot{S}$ — реакция в клетке

8) $[RSH] \xrightarrow{k_д'} \dot{R} + SH$ — диффузионное разобщение пары

Обсчет этой кинетической схемы в квазистационарном приближении дает следующее выражение для брутто-константы скорости реакции k_x'':

$$k_x''=k_д''k_x'/(k_д'+k_x') \qquad \text{(VIII)}$$

Согласно Смолуховскому, $k_д''=4\cdot10^{-3}\pi N_A Dr$, где N_A — число Авогадро. В маловязких жидкостях D порядка 10^{-5} *см²/сек* и для частиц с $r\simeq3\cdot10^{-8}$ *см* величина $k_д''\simeq10^9$ *л/моль·сек*. Принимая во внимание, что наибольшее известное значение $k_x''=10^8$ (для радикала OH, согласно [21]), и, следовательно, в маловязких жидкостях $k_x''\ll k_д''$, получим из (VIII) следующее выражение для k_x':

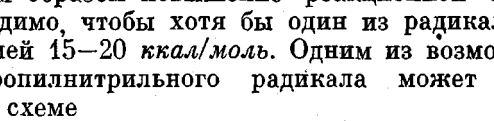
$$k_x'=k_x''/V, \qquad \text{(IX)}$$

где $V=k_д''/k_д'$. Это отношение в первом приближении равно мольному объему клетки, в чем нетрудно убедиться, подставляя выражения для $k_д'$ и $k_д''$ и полагая $l=2r$. Уравнение (IX) позволяет использовать при расчете f по уравнению (VI) литературные данные для k_x''. Результаты расчета приведены в табл. 2.

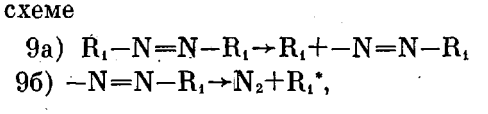
Можно видеть, что оценочные величины f на несколько порядков (от 2 до 7) ниже, чем экспериментально наблюдаемые, и лишь в случае радикала HO можно ожидать соизмеримого с экспериментом вклада радикально-акцепторного механизма выхода из клетки. Особенно разительны отличия экспериментальных и расчетных данных для распада ДАК в полиолефинах. Расчетная величина (по верхнему пределу) на 6—7 порядков ниже экспериментальной.

Таким образом, мы либо должны отвергнуть радикально-акцепторный механизм как не соответствующий ни качественно, ни количественно экспериментальным данным, либо считать, что сделанные нами допущения относительно того, что $(1-\gamma)k_р'=\text{const}$ и $k_x'=k_x''/V$, неверны. Получить соответствие с экспериментом можно, либо полагая, что реакционная способность радикала в паре существенно выше, чем уединенного радикала, и $k_x'\gg k_x''/V$, либо же, что $(1-\gamma)k_р'$ падает с уменьшением коэффициента поступательной диффузии.

Рассмотрим подробнее первую концепцию. Чтобы обеспечить возрастание k_x' на 6—7 порядков и по сравнению с k_x''/V (случай распада ДАК) и объяснить таким образом повышение реакционной способности пары радикалов, необходимо, чтобы хотя бы один из радикалов пары обладал избыточной энергией 15—20 *ккал/моль*. Одним из возможных источников «разогрева» изопропилнитрильного радикала может быть образование молекулы азота по схеме



$$\text{9а)}\ R_1{-}N{=}N{-}R_1 \rightarrow R_1 + {-}N{=}N{-}R_1$$



$$\text{9б)}\ {-}N{=}N{-}R_1 \rightarrow N_2 + R_1^*,$$

где $R_1=(CH_3)_2\dot{C}{-}CN$, RR_1^* — «горячий» радикал. Второй акт в этой схеме, несомненно, экзотермичен и может привести к образованию «горячего» радикала R_1^*. В случае ацильных перекисей источником энергии могло бы служить образование CO_2. Однако неясно, какая причина обусловливает высокую эффективность в случае алкильных перекисей, таких, как перекись дикумила. Следует также отметить, что концепция «горячих» радикалов, развитая Тюдешем [22], не нашла сторонников, а приведенные им в подтверждение этой концепции факты получили тривиальное объяснение. Одним из веских аргументов против этой концепции является высокая скорость рассасывания адиабатических флуктуаций в жидкостях. Эта величина может быть оценена непосредственно из величины эффекта Мандельштама — Брюэллена [23]. Оценка времени релаксации горячей частицы дает $\tau^*\approx10^{-10}-10^{-11}$ сек., что существенно меньше характеристического времени реакции гипотетического горячего радикала $\tau=1/k_x'\geqslant10^{-8}$ сек. Более правдоподобно выглядит предположение о том, что $(1-\gamma)k_р'$ уменьшается при падении константы диффузии. В частности,

Таблица 2

Выход радикалов из клетки в полимерных средах. Экспериментальные и расчетные величины для радикально-акцепторного механизма

Инициатор	Радикал	Субстрат	k_x'', *л/моль·сек*	V, *л/моль*	k_x', *сек*$^{-1}$	Выход из клетки в полимерах	
						расчетный (в)	экспериментальный
ДАК	$(CH_3)_2\dot{C}CN$	$R-CH_3$, $R-CH_2-R$, $(R)_3CH$ $CH_2=CCH_3COOR$	$\ll 1$ (а) $\sim 10^2$ (а)	0,136	$\ll 10$ $\sim 10^3$	$<3\cdot 10^{-8}$ $\sim 3\cdot 10^{-6}$	0,12–0,06 [13] 0,03–0,015 [15, 18]
ПБ	$C_6H_6C(\dot{O})=O$	$R-CH_2-R$	$10^4 \geqslant k_x'' \geqslant 30$ (б)	0,244	$10^5 \geqslant k_x' \geqslant 10^2$	$10^{-3} \geqslant f \geqslant 10^{-6}$	0,15 [26]
	$\dot{C}_6H_5$	$CH_2=CCH_3COOR$	10^3-10^4 (б)	0,180	10^4-10^5	$10^{-3}-10^{-4}$	0,17 [18]
H_2O_2 RCOOH	$\dot{O}H$	RCH_3 R_3CH	$3,6\cdot 10^7$ [21] $8,4\cdot 10^8$ [21]	0,036	10^9 $3\cdot 10^9$	0,3 0,4	Нет данных »
ПДТБ *	$(CH_3)_3C\dot{O}$	$C_6H_5CH_3$ n-C_4H_{10} $CH_2=CHC_6H_5$	$1\cdot 10^4$ [21] $1\cdot 10^4$ [21] $3\cdot 10^4$ [21]	0,146	10^5 10^5 $3\cdot 10^5$	$7\cdot 10^{-4}$ $7\cdot 10^{-4}$ $2\cdot 10^{-3}$	» Для $C_6H_5-CH_2CH_2\dot{O}$ $f=0,05$ [28]

Примечания: а — Оценка сделана по данным [19], согласно которым в это соединение полностью подавлена рекомбинация. Это означает, что скорость рекомбинации много больше скорости акцептирования, т.е. $k_{рек}[R]^2 \gg k_x''[X]\cdot[R]$; в стационарном приближении $[R]=\sqrt{w_и/k_{рек}}$ ($w_и$ — скорость инициирования). В условиях [19] $w_и \simeq 10^{-6}$ *моль/л·сек*, $[X]=20$ *моль/л*, $k_{рек}=10^9$ *л/моль·сек* [21]; $k_x'' \ll 1,5$. В среде винилового мономера, наоборот, полностью подавлена рекомбинация [20] и $k_x'' \gg 1,5$. б — Оценка сделана аналогично а. в — Расчет по уравнению (VI). При расчете принято $f_0=0,5$, $k_Д'=6D_0/(2r)^2$, $D_0=5\cdot 10^{-4}$ *см/сек*, величины вандерваальсовых радиусов оценены по [29].

* ПДТБ — перекись ди-трет.бутила.

в работах Жулина [24] и Малахова [15] авторы видят причину изменения k_p' в том, что акт внутриклеточной рекомбинации не является элементарным и может лимитироваться вращательной диффузией, скорость которой зависит от вязкости (точнее «микровязкости») субстрата. Такая модель уже не будет описываться кинетической схемой (1)—(5) и должна включать также стадии взаимной ориентации частиц. Ни Жулин, ни Малахов не сделали попыток математической обработки предлагаемой ими модели клеточного эффекта, поэтому количественное сравнение с экспериментом в настоящее время не представляется возможным.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е. Т. Денисову, Г. В. Королеву и А. И. Малахову за обсуждение отдельных разделов работы.

Отделение института
химической физики АН СССР
Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
22 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. V. Smoluchouski*, Z. phys. Chem., *92*, 129, 1917.
2. *E. Rabinowitch*, Trans. Faraday Soc., *33*, 1225, 1937.
3. *J. Frank, E. Rabinowitch*, Trans. Faraday Soc., *30*, 120, 1934.
4. *R. Noyes*, Progress in Reaction Kinetics, v. 1, N. Y., 1961, p. 133.
5. *S. N. Khanna, S. R. Chatlerjec, U. S. Nandi, P. Palit*, Trans. Faraday Soc., *58*, 1827, 1962.
6. *Д. Харди, К. Витраи, И. Федорова, Г. Ковач*, Высокомолек. соед., *4*, 1872, 1962.
7. *Р. Борисавлевич, С. Нованович, Д. Косанович*, Гласник Хем. друж., *35*, 419, 1970.
8. *Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко*, Высокомолек. соед., *А16*, 2635, 1974.
9. *В. Д. Сухов*, Диссертация, 1975.
10. *П. Е. Мессерле, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков*, Докл. АН СССР, *166*, 158, 1966; *Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле*, Докл. АН СССР, *168*, 1093, 1966.
11. *H. C. Haas*, J. Polymer Sci., *39*, 493, 1959; *H. C. Haas*, J. Polymer Sci., *59*, 287, 1961; *H. C. Haas*, J. Polymer Sci., *55*, 33, 1961.
12. *С. С. Иванчев, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *Б9*, 706, 1967.
13. *Н. В. Золотова*, Диссертация, 1971.
14. *С. А. Рейтлингер*, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
15. *А. И. Малахов*, Диссертация, 1972.
16. *А. И. Малахов, Б. Р. Смирнов, Т. В. Соснина, В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*, Высокомолек. соед., *Б13*, 191, 1971.
17. *Т. В. Соснина, А. М. Крайцберг, Б. Р. Смирнов, В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*, Высокомолек. соед., *Б16*, 20, *1974*.
18. *Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, С. Г. Башкирова, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., *6*, 1256, 1964.
19. *G. S. Hammond, C. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentin, R. T. Keys*, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 5394, 1960.
20. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
21. *Е. Т. Денисов*, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
22. *Ф. Тюдеш*, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966.
23. *И. Л. Фабелинский*, Успехи физ. наук, *63*, 355, 1957; там же, *77*, 649, 1962.
24. *В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг*, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 331.
25. *О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох*, Высокомолек. соед., *А13*, 22, 1971.
26. *А. А. Татаренко, В. С. Пудов*, Высокомолек. соед., *Б9*, 287, 1967.
27. *E. F. Rust*, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 4000, 1957.
28. *D. Simunkova, R. Rado, O. Mlejnek*, Kinetics and Mechanism of polyreactions, Preprints, Budapest, *4*, 293, 1969.
29. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский*, Высокомолек. соед., *А12*, 494, 1970.