

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541.64:547 (87+553)

### ИЗУЧЕНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А.,  
Андранинов К. А.*

Методом ЯМР изучены частотные характеристики молекулярных движений сетчатых полидиметилсилоксанов с фиксированными расстояниями между циклами в узлах сетки. Измерения температурных зависимостей времен продольной и поперечной ядерной магнитной релаксации позволили определить энергию активации и частоты сегментальных движений диметилсилоксановых звеньев для полимеров с широким набором расстояний между узлами сетки. Совокупность экспериментальных данных обнаруживает широкое распределение частот сегментальных движений.

Температурные зависимости времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  ядерной магнитной релаксации широко используются для изучения молекулярных движений в полимерах [1]. Влияние на сегментальную подвижность полиорганосилоксанов объемных заместителей [2], молекулярной массы [3–5], пластифицирующего действия газов высокого давления [6] было рассмотрено рядом авторов. Значительный интерес представляет изучение влияния частоты межцепенных связей на молекулярно-динамические свойства спицовых полимеров. Здесь можно отметить работы Поулса [3] и Хаггинаса [7], в которых методом ЯМР изучено несколько образцов полидиметилсилоксанов (ПДМС), спицовых перекисями и разными дозами облучения. Указанные способы получения спицовых полимеров, как можно ожидать, приводят к широкому набору расстояний между узлами сетки, длина которых не контролируется. Небольшой набор полимеров, частота сетки которых была неизвестна, позволил в указанных работах провести только качественное сопоставление между спицами и линейными полимерами. В настоящей работе методом ЯМР изучено влияние узлов сетки на частотные характеристики молекулярных движений сетчатых ПДМС с широким набором расстояний между узлами сетки.

Метод ЯМР позволяет идентифицировать различные виды молекулярных движений в полимерах, такие, например, как движения сегментов цепи или реориентацию боковых групп. С помощью температурных измерений времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  можно изучать широкий диапазон частот этих движений. Молекулярные движения в полимере вызывают усреднение локальных магнитных полей, что приводит к уменьшению ширины линии ЯМР  $\Delta H$ . Сужение линии или уменьшение скорости поперечной релаксации  $1/\pi T_2$  происходит в интервале температур, в котором частота корреляции движения  $v_c$  становится сопоставимой с величиной  $\Delta H$ , соответствующей «жесткой» решетке для каждого из рассматриваемых видов движений [8]. Обычно уменьшение ширины линии при нагревании происходит ступенчато, причем каждому изменению  $\Delta H$  отвечает «размораживание» определенного вида молекулярных движений.

Для ПДМС в низкотемпературной области следует ожидать сужения линии ЯМР, вызванного вращением метильной группы. При более высоких температурах вблизи температуры стеклования  $T_c$  полимера происходит дальнейшее уменьшение ширины линии, обусловленное сегментальными движениями.

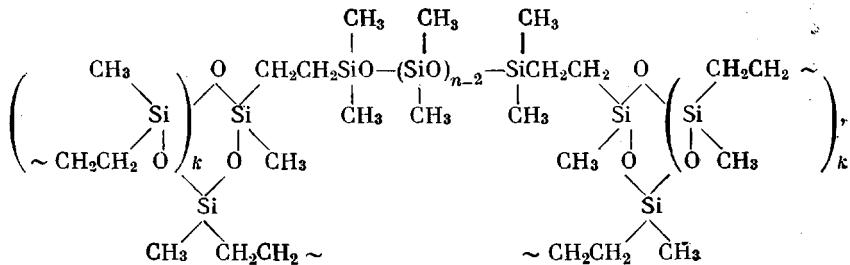
Измерения  $T_1$  позволяют изучать частоты более быстрых молекулярных движений ( $10^7$ – $10^8$  Гц) по сравнению с определяемыми из  $T_2$  ( $\sim 10^4$  Гц). Изменение с ростом температуры частот корреляции определяет вид температурной зависимости  $T_1$ . В том случае, когда частота корреляции молекулярных движений становится сопоставимой с частотой ЯМР  $\omega_0$ , скорость продольной релаксации максимальна и наблюдается минимум  $T_1$ . Время корреляции движений ( $\tau_c = 1/2\pi\nu_c$ ) при температуре минимума можно определить, используя следующее соотношение [8]:

$$\omega_0\tau_c = 0,62 \quad (1)$$

Это значение  $\tau_c$  для полимеров следует рассматривать как наиболее вероятное время корреляции при данной температуре.

В настоящей работе измерения  $T_1$  и  $T_2$  были выполнены в интервале температур, в котором времена релаксации определяются главным образом сегментальными движениями. При изучении линейного и сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки более 30–40 диметилсилоксановых звеньев, особое внимание обращалось на температурную предысторию образца ввиду кристаллизации указанных полимеров в низкотемпературной области, приводящей к существенному изменению времен релаксации [9]. Сопоставление подвижности сетчатых ПДМС с различной длиной межцепных связей будет проведено для аморфных полимеров. Методика измерения температурных зависимостей  $T_1$  и  $T_2$  для аморфных и закристаллизованных полимеров дана в работе [9].

Сетчатые ПДМС с циклами в узлах сетки, полученные согласно описанной методике [10] \*, имеют следующее строение:



где  $n=2, 3, 6, 7, 8, 9, 17, 22, 30, 36, 60, 150$  при  $k=1$  и  $n=2, 3, 6, 7, 8, 9, 22, 30, 45$  при  $k=2$ .

Растворимые фракции полимера удаляли экстракцией в  $CCl_4$ . После экстракции образцы вакуумировали 15 час. при  $100^\circ$  в 9-миллиметровых ампулах ЯМР, после чего ампулы заполняли аргоном. Для сопоставления подвижности линейных и сетчатых полимеров использовали линейный ПДМС с  $M=240\,000$ .

Измерения  $T_1$  выполняли на импульсных ЯМР-спектрометрах SXP и MINISPEC P-20 фирмы «Bruker» при резонансной частоте протонов 88 и 20 МГц соответственно. Для измерения  $T_1$  применяли двухимпульсную последовательность  $180^\circ-\tau-90^\circ$  [11] при длительности  $180^\circ$  импульса 5 мксек и «мертвом времени» приемника 6 мксек. Спад продольной составляющей ядерной индукции протонов изученных полимеров, измеренный двухимпульсной последовательностью, во всем температурном диапазоне описывается экспоненциальной функцией. В ряде случаев это позволяло использовать более удобный метод измерения  $T_1$  по нулевой точке [11]. Измерения  $T_2$  выполняли на SXP. За время поперечной релаксации принимали время спада амплитуды сигнала свободной индукции в  $e$  раз. Указанный метод определения  $T_2$ , не учитывающий форму спада поперечной намагниченности, часто используется для изучения молекулярной динамики в полимерах [1]. Погрешность определения  $T_1$  и  $T_2$  не превышала 5 %. Температуру в ходе измерений контролировали с точностью  $\pm 1^\circ$ .

\* Авторы благодарят А. П. Малыхина за предоставленные образцы.

На рис. 1 для ряда аморфных сетчатых ПДМС приведены температурные зависимости  $(1/\pi T_2)^2$ . Основные изменения квадрата скорости поперечной релаксации, вызванные усреднением локальных магнитных полей вследствие сегментальных движений, наблюдаются при температуре полимера, превышающей его температуру стеклования (рис. 2). Время корреляции сегментальных движений, определяющее указанный переход, можно оценить, используя следующую формулу [3, 8]:

$$H^2 = H_{lt}^2 + (H_{lt}^2 - H_{ht}^2) \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{\gamma}{2\pi} H \tau_c \right), \quad (2)$$

где  $H_{lt}$  и  $H_{ht}$  — значение  $1/\pi T_2$  до и после резкого уменьшения скорости поперечной релаксации;  $\gamma$  — гиromагнитное отношение протонов. За тем-

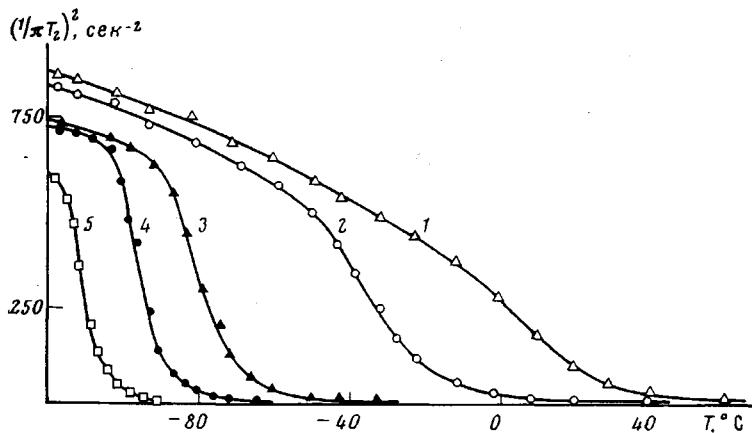


Рис. 1. Температурные зависимости квадрата скорости поперечной релаксации  $(1/\pi T_2)^2$ , определенной для тетрафункциональных ( $k=2$ ) сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки 2 (1); 3 (2); 6 (3); 9 (4) и 30 (5) диметилсилоановых звеньев

пературу перехода ( $T_2^{\text{пер}}$ ) принимали температуру, при которой  $H^2 = (H_{lt}^2 - H_{ht}^2)/2$ . Основные изменения  $T_2^{\text{пер}}$ , связанные с уменьшением сегментальной подвижности при уменьшении  $n$ , имеют место в области коротких расстояний между узлами сетки (рис. 2).

Так как для линейного и сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки более 40 диметилсилоановых звеньев, скорость кристаллизации в области  $T_2^{\text{пер}}$  велика, то температурные зависимости  $1/\pi T_2$ , характеризующие эти полимеры в аморфном состоянии, не были получены. В этом случае измерялись температурные зависимости скорости поперечной релаксации для компоненты спада поперечной намагниченности, характеризующей наиболее подвижные звенья цепи в аморфных областях предельно закристаллизованного полимера [9].  $T_2^{\text{пер}}$  в этом случае изменяется от  $-106^\circ$  ( $n=36$ ) до  $-113^\circ$  для линейного полимера. Так как скорость кристаллизации сетчатого полимера с  $n=36$  мала, то это позволило помимо указанного выше перехода измерить зависимость  $(1/\pi T_2)^2$ , характеризующую этот полимер в аморфном состоянии. В этом случае переход наблюдается при температуре на  $5^\circ$  ниже, чем для закристаллизованного полимера, что свидетельствует об уменьшении сегментальной подвижности в аморфных областях при кристаллизации.

Типичной особенностью температурных зависимостей  $T_1$  ПДМС является наличие двух ярко выраженных минимумов: низкотемпературного (около  $-170^\circ$ ,  $\omega_0=60$  Мгц [2]), связанного с вращением метильной группы, и высокотемпературного, положение которого определяется частотами сегментальных движений. Некоторые из измеренных зависимостей  $T_1$

представлены на рис. 3. При увеличении расстояний между узлами сетки минимум  $T_1$ , обусловленный сегментальными движениями, смещается в область низких температур (рис. 2), причем основные изменения имеют место в области коротких  $n$ . Таким образом, частоты сегментальных движений резко падают при уменьшении расстояний между узлами сетки,

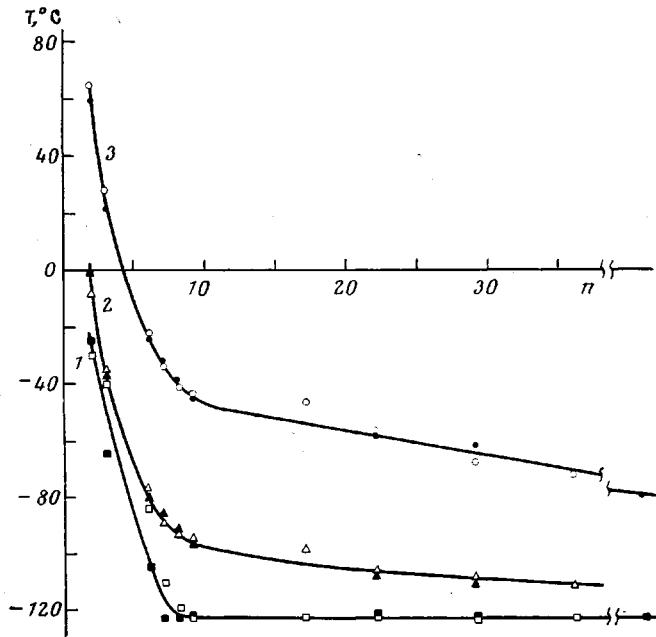


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  (1) [22] перехода  $(1/\pi T_2)^2$  (2), положения минимума  $T_1$  ( $\omega_0=88 \text{ Мгц}$ ) (3) от расстояний между узлами сетки  $n$  в трехфункциональных ( $k=1$ ) (светлые точки) и тетрафункциональных ( $k=2$ ) (темные точки) сетчатых ПДМС

начиная с  $n=10$ , и незначительно увеличиваются с ростом  $n$  ( $n>10$ ). Сопоставление положения минимума  $T_1$  с  $T_c$  и перехода скорости поперечной релаксации (рис. 2) обнаруживает сходный характер их изменения с ростом  $n$ . Это свидетельствует о том, что минимум  $T_1$  определяется главным образом сегментальными движениями, ответственными за процесс стеклования, но в более высокотемпературной области. Интересно отметить, что температура минимума  $T_1$  для трех- ( $k=1$ ) и тетрафункционального ( $k=2$ ) полимера с одним и тем же расстоянием между узлами сетки при  $n\geq 6$  практически не различается, что свидетельствует об одинаковой подвижности этих полимеров в изученном диапазоне частот.

Для нескольких полимеров были проведены измерения  $T_1$  при двух резонансных частотах (рис. 4). Согласно соотношению (1), минимум  $T_1$  при уменьшении резонансной частоты смещается к низким температурам. Следует отметить, что высокотемпературные ветви зависимостей  $T_1$  при разных  $\omega_0$  не совпадают, что наблюдается при распределении времен корреляции [12, 13].

В приближении одного времени корреляции существуют различные методы определения энергии активации молекулярных движений  $E$ : а) из наклонов низкотемпературной ( $\omega_0\tau_c \gg 1$ ) и высокотемпературной ( $\omega_0\tau_c \ll 1$ ) ветвей зависимости  $T_1$ ; б) по температурной зависимости второго момента или ширины линии поглощения ЯМР [8]; в) из диаграммы частот корреляции молекулярных движений, составленной по результатам релаксационных измерений [14]. Однако при распределении времен корреляции

значения энергии активации, полученные первыми двумя методами, оказываются заниженными тем в большей степени, чем шире распределение  $\tau_c$ . Положение минимума  $T_1$  в меньшей мере зависит от распределения  $\tau_c$  и при симметричном распределении определяется наиболее вероятным временем корреляции. Сегментальные движения в полимерах

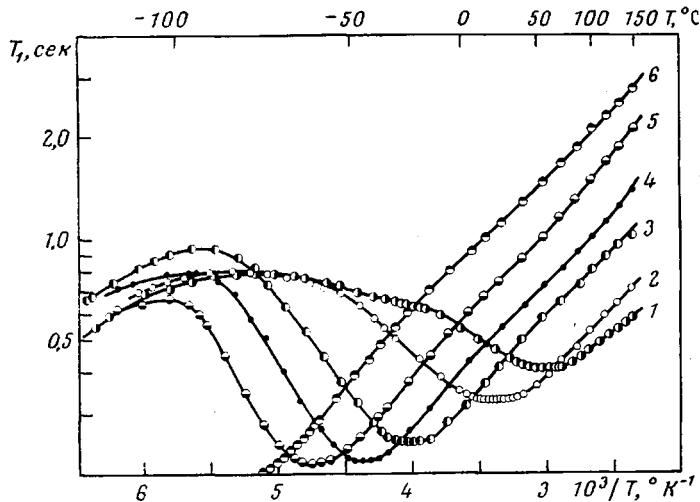


Рис. 3. Температурные зависимости  $T_1$  на частоте протонов 88 МГц для тетрафункциональных сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки 2 (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4) и 30 (5) диметилсиликсановых звеньев, и для линейного ПДМС (6)

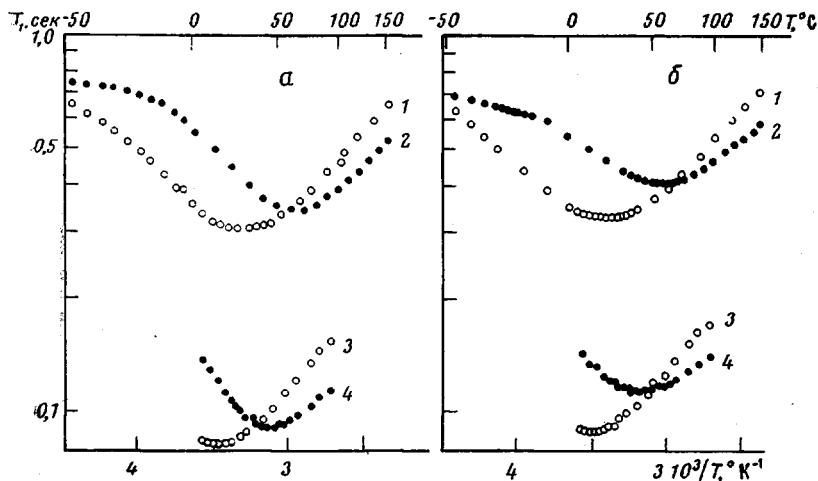


Рис. 4. Температурные зависимости  $T_1$  на частоте протонов 88 (1, 2) и 20 МГц (3, 4) для трехфункциональных (а) и тетрафункциональных (б) сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки 2 (2, 4) и 3 диметилсиликсановых звена (1, 3)

обычно характеризуются широким набором частот движений, поэтому в данном случае энергию активации следует определять из диаграммы частот корреляции.

Наиболее вероятные значения частот корреляции сегментальных движений аморфных сетчатых ПДМС, найденные из температурных зависимостей  $T_1$  и  $T_2$ , приведены на рис. 5. Для сетчатых полимеров с  $n \geq 6$  ди-

грамма частот корреляции составлена по измерениям минимума  $T_1$  на частоте 88  $MHz$  и из перехода скорости поперечной релаксации. Для четырех из изученных полимеров были получены частотные характеристики сегментальных движений при трех температурах; помимо указанных выше измерений использовали температурные зависимости  $T_1$  на частоте 20  $MHz$ . Наклон прямых, соединяющих наиболее вероятные частоты

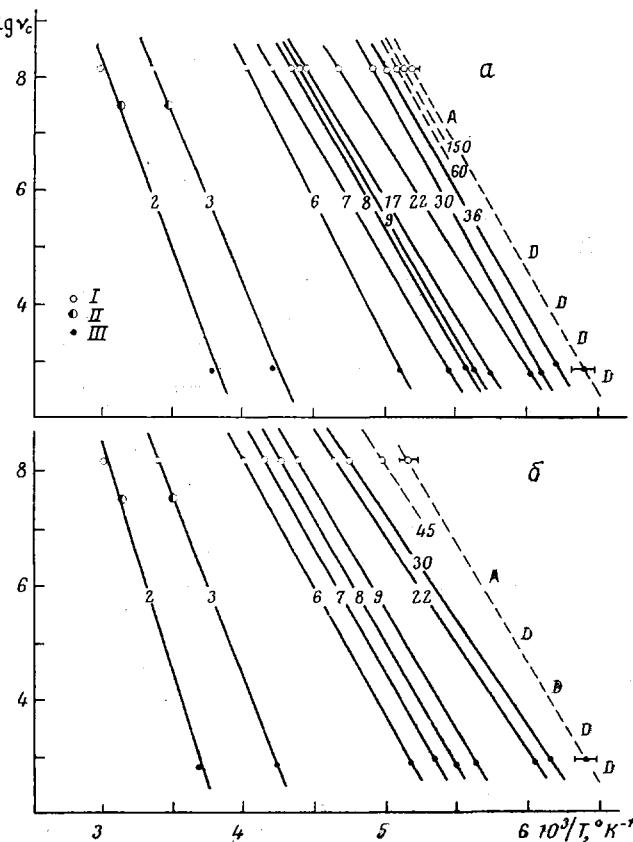


Рис. 5. Диаграммы частот корреляции сегментальных движений в трехфункциональных ( $k=1$ ) (а) и тетрафункциональных ( $k=2$ ) (б) сетчатых ПДМС, составленные по измерениям минимумов  $T_1$  на частоте протонов 88 (I) и 20  $MHz$  (II) и переходов  $(1/\pi T_2)^2$  (III). Цифры на прямых соответствуют расстояниям между узлами сетки  $p$ . Для сопоставления приведены результаты диэлектрических измерений линейного ПДМС ( $D$ ) [15] и частоты корреляции сегментальных движений в аморфном ПДМС ( $M=240\,000$ ) (4), найденные из минимума  $T_1$  и перехода  $(1/\pi T_2)^2$

корреляции, позволяет получить энергию активации сегментальных движений в интервале температур от минимума  $T_1$  до  $T_{2\text{пер}}$ . Полученные значения энергии активации находятся в диапазоне 17–21 ккал/моль и совпадают с энергией активации сегментальных движений 20 ккал/моль, найденной из диэлектрических измерений линейного ПДМС [15, 16]. Результаты диэлектрических измерений наряду с полученными нами данными для линейного полимера приведены на рис. 5. При этом было учтено следующее соотношение между временами корреляции [8, 17]:

$$\tau_c^{\text{AMP}} = \tau_c^{\text{диэл}} / 3 \quad (3)$$

Частоты сегментальных движений, найденные указанными методами, согласуются между собой. Отметим, что частоты, полученные при диэлектрических измерениях [15], могут быть занижены из-за кристаллизации полимера.

Энергия активации сегментальных движений примерно на порядок превышает энергию активации  $T_1$ , найденную из наклонов температурной зависимости: 1,8–2,2 и 2,5–2,9 ккал/моль соответственно для низко- и высокотемпературной ветви. Эти результаты наряду с отмеченным ранее различием между значениями  $T_1$  на двух частотах при температуре выше температуры минимума подразумевают широкое распределение частот корреляции сегментальных движений.

Гипотеза о спектре времен корреляции может быть полезной при интерпретации температурных зависимостей  $T_1$  [17].

Для определения ширины распределения частот корреляции сегментальных движений были выполнены расчеты температурных зависимостей  $T_1$  с учетом распределения  $\tau_c$ . Так как наклоны линейных участков температурной зависимости  $T_1$  существенно не различаются, то для расчетов были выбраны симметричные распределения  $\tau_c$  Куоль–Куоля [18] и Фуосса – Кирквуда [19]. Распределение Фуосса – Кирквуда наилучшим образом описывает температурную зависимость  $T_1$  в области температуры минимума и ниже, т. е. в интервале температур, в котором были определены средние значения энергий активации.

Уравнение для скорости продольной релаксации с учетом распределения времен корреляции Фуосса – Кирквуда имеет вид [17]

$$\frac{1}{T_1} = A \frac{\beta}{\omega_0} \left[ \frac{(\omega_0 \tau_c)^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_c)^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_c)^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^{2\beta}} \right], \quad (4)$$

где значению  $A = \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6}$  соответствует внутримолекулярный вклад в

релаксацию протонов метильной группы [20];  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $r$  – протон-протонные расстояния в  $\text{CH}_3$ -группе;  $\beta$  – параметр, характеризующий ширину распределения времен корреляции. Значение  $A$  определяли из времени продольной релаксации в минимуме, используя соотношения (1) и (4). Для расчетов температурных зависимостей была принята экспоненциальная зависимость  $\tau_c$  от температуры.

$$\tau_c = \tau_0 e^{E/RT}, \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $T$  – температура,  $^{\circ}\text{К}$ .

В качестве примера приведем результаты расчета  $T_1$  для тетрафункционального полимера с  $n=30$ . В интервале температур, в котором известно среднее значение энергии активации (низкотемпературная ветвь), наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается при  $\beta=0,24$  (рис. 6). Высокотемпературную ветвь зависимости  $T_1$  при той же энергии активации лучше описывает более широкий спектр частот движений с коэффициентом  $\beta=0,19$ . Различие в наклонах высоко- и низкотемпературных ветвей также может быть объяснено изменением энергии активации с температурой в рамках уравнения (5) [14, 16]. Расчеты для низкотемпературных ветвей, выполненные для других сетчатых полимеров с  $n>6$ , дают следующие значения  $\beta=0,18–0,24$ . Отметим, что распределение частот корреляции, близкое к указанному, предполагалось ранее в качестве одного из вариантов для объяснения результатов диэлектрических измерений ПДМС олигомеров [21]. Для сетчатых полимеров с короткими расстояниями между узлами сетки спектр частот движений более широкий, что, по-видимому, связано с увеличением вклада в релаксацию протонов узловых фрагментов.

Заслуживает внимания перегиб на высокотемпературной ветви зависимости  $T_1$  (рис. 3, 6), положение которого при уменьшении расстояний между узлами сетки смещается симметрично основному минимуму в область высоких температур. Этот перегиб может быть вызван наличием в спектре частот корреляции более медленных движений по сравнению с движениями, определяющими основной минимум. Не исключено также, что нелинейность высокотемпературной ветви связана с вкладом в релаксацию в

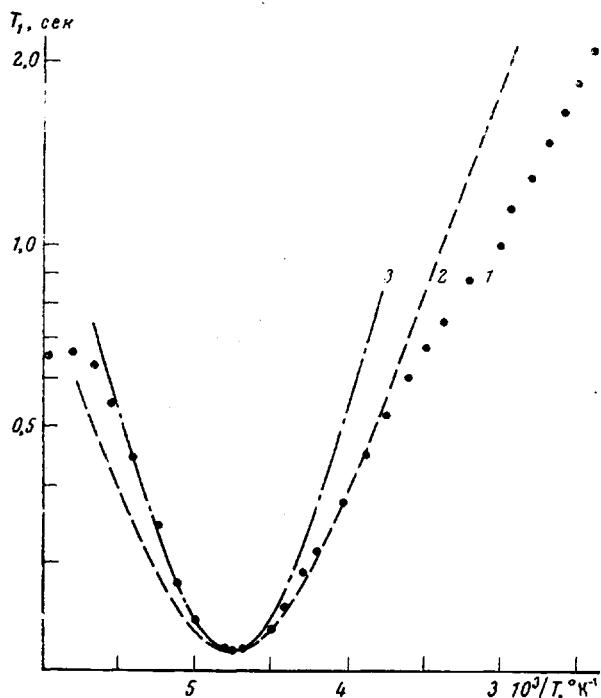


Рис. 6. Температурные зависимости  $T_1$  для тетрафункционального ( $k=2$ ) сетчатого ПДМС, содержащего между узлами сетки 30 диметилсилоксановых звеньев; экспериментальная (1) и рассчитанные по уравнению (4) для параметра распределения времен корреляции  $\beta=0,19$  (2) и  $\beta=0,24$  (3)

области температур перегиба, помимо сегментальных движений, вращения метильной группы вокруг оси третьего порядка. К этому выводу можно прийти, проанализировав диаграмму частот сегментальных движений и частот вращения метильной группы (рис. 7). Экстраполяция частот указанных движений приводит к пересечению их в области температур перегиба.

Определение частот сегментальных движений из минимума  $T_1$  и перехода ширины линий представляется наиболее надежным и не зависит от способа интерпретации температурных зависимостей  $T_1$  и  $T_2$ , например, с помощью спектра частот корреляции сегментальных движений. Это подтверждено большим экспериментальным материалом, полученным при изучении ядерной магнитной, диэлектрической и механической релаксации полимеров [14]. Результаты релаксационных измерений, полученные в настоящей работе для сетчатых ПДМС, приведены на рис. 5. Представленные температурные зависимости частот корреляции сегментальных движений сетчатых ПДМС с широким набором расстояний между узлами сетки дают интересный материал для сопоставления подвижности сшитых ПДМС. Обращает на себя внимание то, что зависимости частот

корреляции от обратной температуры для разных  $n$  представлены набором параллельных линий, т.е. энергия активации сегментальных движений практически не меняется с ростом  $n$ , за исключением полимеров с самыми короткими расстояниями между узлами сетки. Все изменения подвижности определяются частотным фактором. Наибольшее изменение частот сегментальных движений при уменьшении межцепочечного расстояния происходит, когда оно становится меньше или сравнимо по величине с

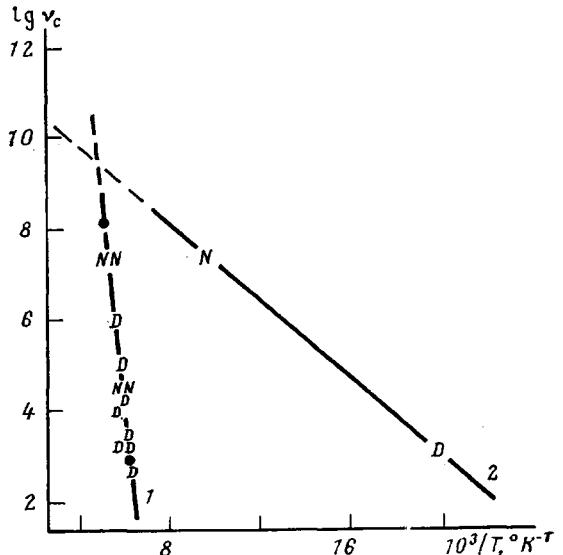


Рис. 7. Диаграмма частот сегментальных движений (1) и частот вращения метильной группы вокруг оси третьего порядка (2), составленная для ПДМС по результатам, полученным в настоящей работе для аморфного полимера с  $M=240\,000$  (тёмные точки) и по литературным данным [2, 14, 15] с применением метода ЯМР  $N$  и диэлектрических измерений  $D$

сегментом эластичности ПДМС (5 элементарных звеньев [23]). Например, частота сегментальных движений падает на четыре порядка при переходе от  $n=3$  к  $n=2$ , приблизительно на порядок при уменьшении  $n$  от 7 до 6, в то время как различие в частотах сегментальных движений в полимерах с  $n=22$  и 30 составляет всего лишь полпорядка.

## Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 I 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. J. McBrierty, *Polymer*, **15**, 503, 1974.
  2. J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, *Polymer*, **13**, 431, 1972.
  3. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, *J. Polymer Sci.*, **55**, 361, 1961.
  4. D. W. McCall, D. C. Douglas, E. W. Anderson, *J. Polymer Sci.*, **59**, 301, 1962.
  5. C. Cuniberti, *J. Polymer Sci.*, **8**, A-2, 2051, 1970.
  6. R. A. Asink, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **12**, 2281, 1974.
  7. C. M. Huggins, L. E. St. Pierre, A. M. Bueche, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2731, 1963.
  8. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679, 1948.
  9. В. М. Литвинов, Б. Д. Лаврухин, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., **A18**, 2115, 1976.
  10. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., **A16**, 2345, 1974.
  11. Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР, «Мир», 1973 стр. 43.
  12. W. P. Slichter, D. D. Davis, *J. Appl. Phys.*, **34**, 98, 1963.
  13. R. Lenk, J. P. Cohen-Addad, *Solid State Comm.*, **8**, 1869, 1970.
  14. D. W. McCall, Molecular Dynamics and Structure of Solids, National Bureau of Standards, Special Publication, v. 301, Washington, 1969, p. 475.
  15. M. E. Baird, C. R. Sengupta, *Polymer*, **12**, 802, 1971.
  16. J. M. Pochan, C. L. Beatty, D. D. Hinman, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **13**, 977, 1975.
  17. T. M. Connor, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1574, 1964.
  18. K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341, 1941.
  19. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 385, 1941.
  20. H. Rager, A. Weiss, *Z. phys. Chem., Neue Folge*, **93**, S299, 1974.
  21. S. Dasgupta, C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2911, 1967.
  22. А. П. Малыхин, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, Москва, 1974.
  23. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1001, 1960.