

© 1992 г. П. В. Замотаев, О. П. Митюхин, А. А. Усенко

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ.
СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ

Методами ДСК и рентгеноструктурного анализа изучено влияние фотохимического сшивания ПЭВД на его термодинамические характеристики и структуру. В качестве фотоинициаторов использовали монохлористую серу, хлористый сульфурил и ксантон. Сшивка при комнатной температуре практически не влияет на кристалличность. $T_{\text{пл}}$ и величину большого периода ПЭВД. После перекристаллизации наблюдается уменьшение всех этих параметров, особенно в пленках, сшитых в присутствии монохлористой серы и хлористого сульфурила. Сравнение полученных результатов с литературными данными по радиационному сшиванию показывает, что фотохимическое сшивание в большей степени ограничено аморфными областями и не затрагивает поверхностей ламелей.

При рассмотрении фотохимического сшивания ПЭ до настоящего времени основное внимание уделяли анализу влияния природы инициатора и условий УФ-облучения на выходы гель-фракции и плотность сшивания [1], а сведения о происходящих изменениях структуры и свойств ПЭ остаются достаточно ограниченными [2, 3]. Изменения термодинамических характеристик и структурных параметров в результате радиационного [4–9] или химического сшивания ПЭ [10, 11] исследованы достаточно глубоко, но полученные зависимости не являются однозначными. Цель настоящей работы – изучение подобных изменений, происходящих при фотохимическом сшивании ПЭВД в присутствии различных инициаторов.

Использовали ПЭВД марки 10803-020 с $M_n=1,6 \cdot 10^4$ и $M_w=8,3 \cdot 10^4$ (ПЭ-I) и ПЭВД марки 15303-003 с $M_n=1,7 \cdot 10^4$ и $M_w=1,1 \cdot 10^5$ (ПЭ-II). Фотоинициатор ксантон квалификации х. ч. вводили в расплав ПЭ в концентрации 0,3% на лабораторном смесителе. Пленки толщиной 0,15 мм после прессования при 150° охлаждали на воздухе. Жидкие летучие инициаторы – монохлористая сера и хлористый сульфурил S_2Cl_2 и SO_2Cl_2 сорбировали в образцы из газовой фазы при комнатной температуре. После УФ-облучения пленки откачивали и повторяли процедуру сорбции – облучение. В тексте использовали обозначения образцов, состоящие из марки ПЭ и инициатора: ПЭ-I – S_2Cl_2 – это ПЭВД 10803-020, сшивание которого фотоинициировано монохлористой серой. Выход гель-фракции и концентрацию химических узлов v из данных гель-золь-анализа определяли аналогично описанному ранее [12, 13]. Измерения и определение C_p , кристалличности χ ПЭ по кривым ДСК выполняли по описанным ранее методикам [5] в интервале 150–450 К. Скорость нагревания составляла 2 К/мин, что давало основание не вносить корректива в значения $T_{\text{пл}}$. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2. Излучение CuK_α с длиной волны 1,54 Å выделяли Ni-фильтром. Малоугловое рентгеновское рассеяние изучали на установке КРМ-1. Угловая расходимость падающего рентгеновского пучка излучения CuK_α составляла 2,7' при щелевой коллимации.

На рис. 1 и 2 даны примеры изменения кривых ДСК в результате фотохимического сшивания ПЭВД, а также после экстракции золь-фракции или перекристаллизации сшитых образцов. Во всех пленках фиксировали переходы в области 150–200; 240–290; 300–340 и 350–370 К. Фотохимическое сшивание образцов и их перекристаллизация вызывает

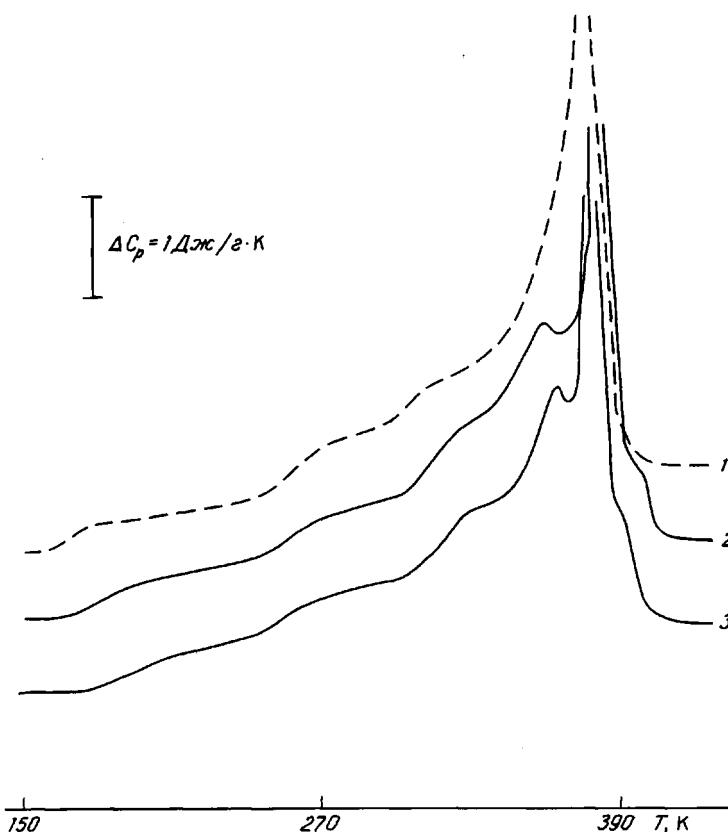


Рис. 1 Кривые ДСК образцов ПЭ-I – SO_2Cl_2 с концентрацией химических узлов 0 (1); 0,019 (2) и 0,16 моль/кг (3)

некоторое увеличение ΔC_p в первом из интервалов, который связывают с размораживанием сегментального движения в элементах свободного объема аморфных образцов и во втором, который относят к кооперативному переходу стеклования [5]. Высота скачка ΔC_p в интервале 300–340 К увеличивается с ростом концентрации химических узлов в ПЭ-I – S_2Cl_2 ; ПЭ-II – S_2Cl_2 и ПЭ-I – SO_2Cl_2 , а в ПЭ-I – ксантон практически не меняется (рис. 1 и 2). В области 350–370 К, примыкающей к фазовому переходу плавления, ход кривых ДСК не изменяется при сшивании, фотоинициированном ксантоном (рис. 2, б). В ПЭ-I – S_2Cl_2 и ПЭ-I – SO_2Cl_2 появляется новый пик при 368–370 К, а в ПЭ-II – S_2Cl_2 – плато ΔC_p . Эти пики и плато исчезают в результате перекристаллизации или экстракции золь-фракции. При этом происходит уширение пика плавления (рис. 2, а).

Низкотемпературные пики на кривых ДСК пленок возникают в результате их γ - или β -облучения [5, 8, 14], светостарения [3], пероксидного сшивания [10, 11]. Описано также сужение пиков плавления [5]. Наблюдаемые изменения связывали с разрывами проходных цепей и их последующей релаксацией [5] или участием в образовании тонких дефектных ламелей, плавящихся при низкой температуре [14], раздельной кристаллизацией золя и сшитой части ПЭ [8] или сегрегацией низкомолекулярных разветвленных цепей [10, 11]. Повышение долговременной прочности и предела текучести, а также снижение хладотекучести при фотоинициированном S_2Cl_2 или SO_2Cl_2 сшивании ПЭ [12]

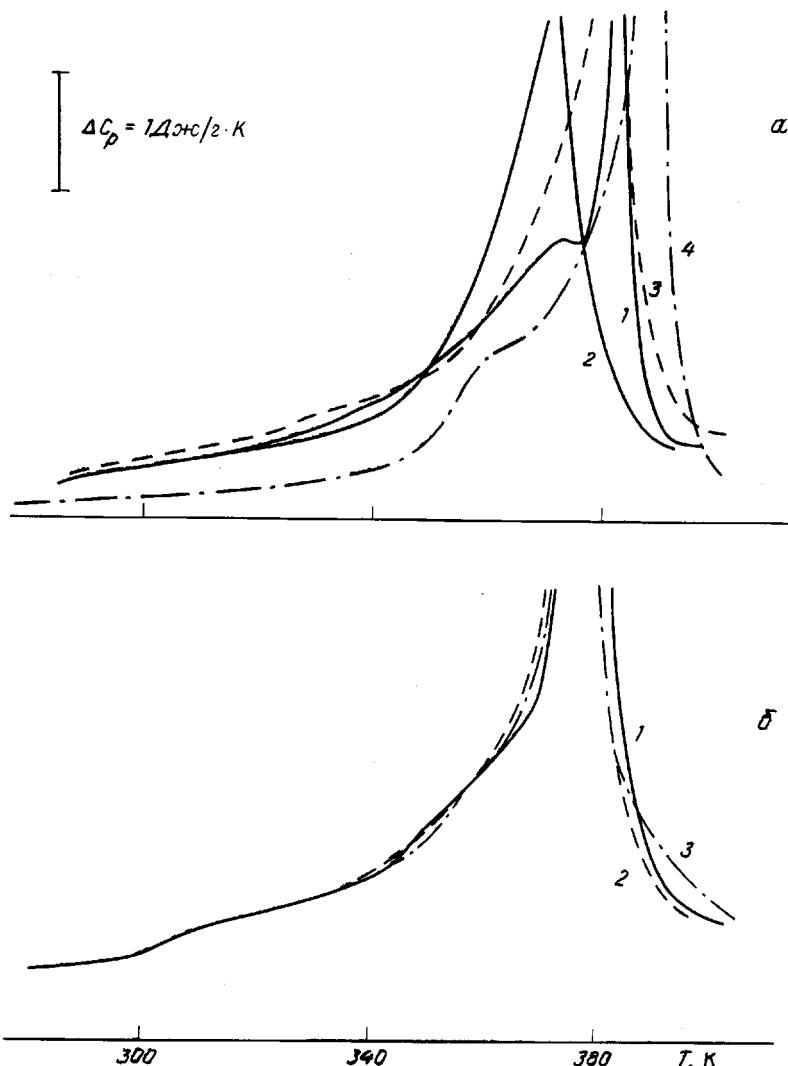


Рис. 2. Кривые ДСК образцов ПЭ-I – S_2Cl_2 (1–3) и ПЭ-II (4) (а), ПЭ-I – ксантон (1–3) (б) до (1, 4) и после рекристаллизации (2) или экстракции золь-фракций (3). $v=13,6 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (1–3) и $15,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (4) (а), $v=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (б)

свидетельствуют об увеличении количества проходных цепей [15]. Фракционирование происходит в расплаве или при отжиге [10, 11], но отжиг ПЭ-I – S_2Cl_2 или ПЭ-I – SO_2Cl_2 при 370 ± 3 К в течение 1 ч приводит к исчезновению низкотемпературного пика, а $T_{пл}$ увеличивается на 3–4°. При длительном хранении образцов при низкой температуре интенсивность этого пика уменьшается, а основной пик уширяется. Эндотермический эффект в ПЭ-I – S_2Cl_2 и ПЭ-I – SO_2Cl_2 , возможно, связан с химическими превращениями неизрасходованных молекул или фотопродуктов инициаторов, которые протекают при нагревании [13].

На рис. 3 и 4 показано влияние фотохимического спшивания образцов ПЭВД на их $T_{пл}$ и χ до и после рекристаллизации, а также в высушенном геле. При спшивании ПЭ в присутствии ксантона не меняются ни форма пиков, ни $T_{пл}$ и χ . Они снижаются незначительно после рекрис-

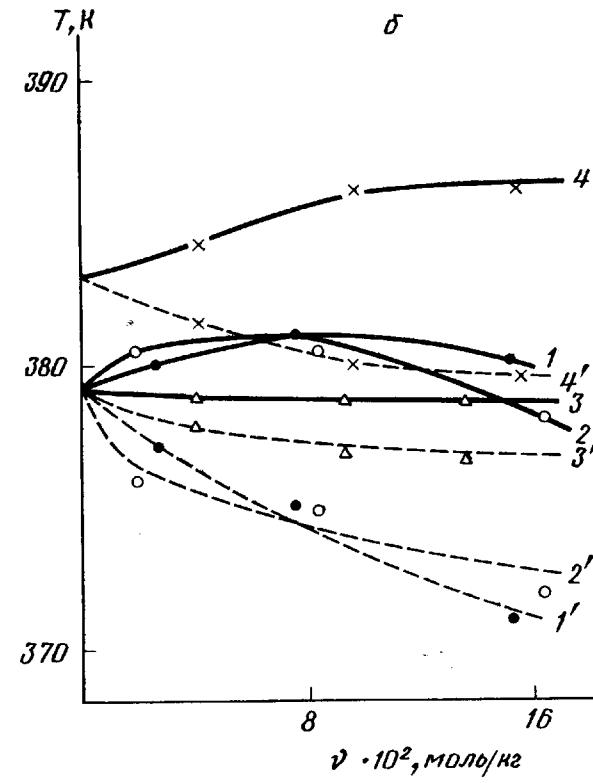
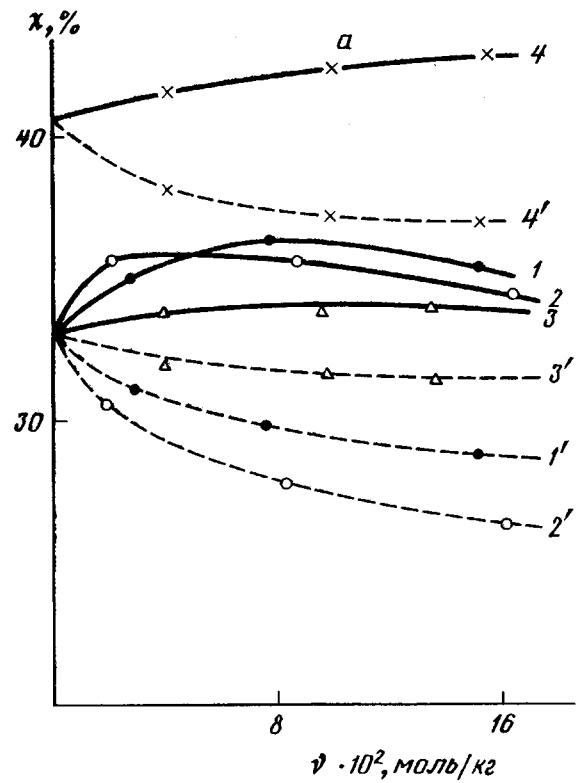


Рис. 3. Зависимость χ (а) и $T_{\text{пл}}$ (б) от концентрации химических узлов в сетке ПЭ-I - S_2Cl_2 (1, 1'); ПЭ-I - SO_2Cl_2 (2, 2'); ПЭ-I - ксантон (3, 3') и ПЭ-II - S_2Cl_2 (4, 4') до (1-4) и после рекристаллизации (1'-4')

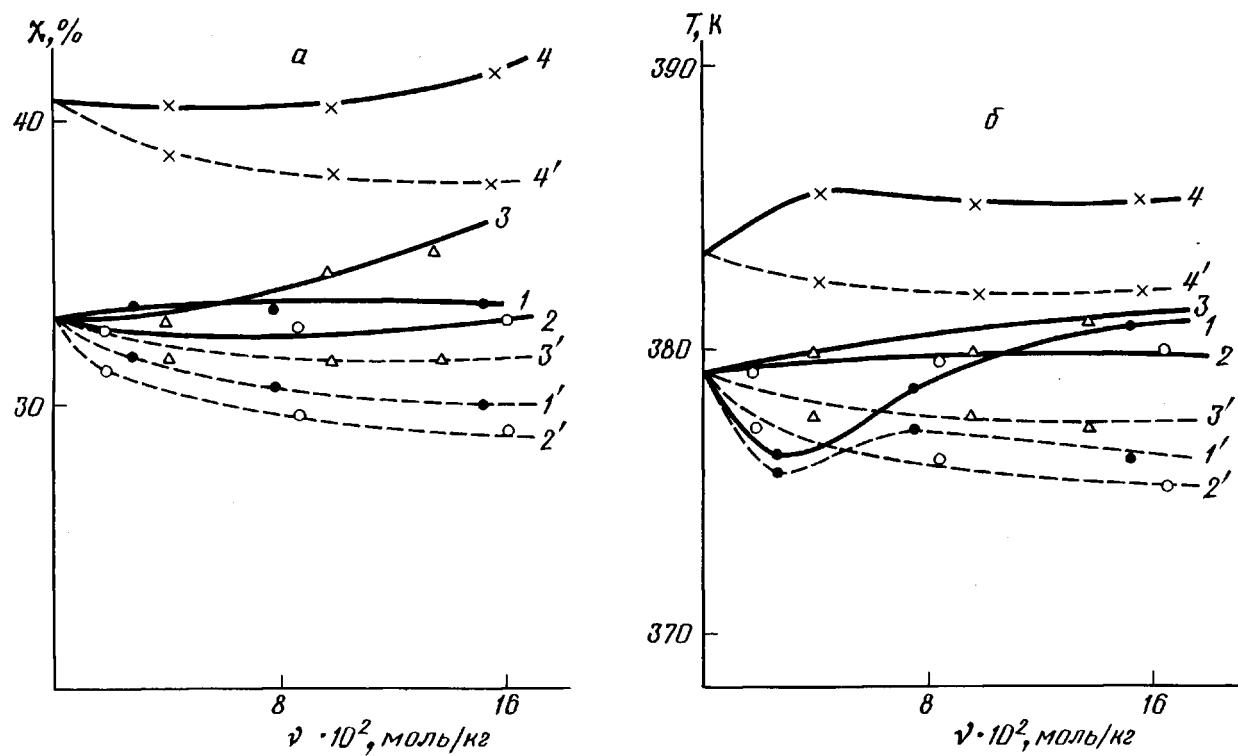


Рис. 4. Зависимость χ (а) и $T_{\text{гел}}$ (б) высушенных гелей ПЭ-I - S_2Cl_2 (1, 1'); ПЭ-I - SO_2Cl_2 (2, 2'); ПЭ-I - ксантон (3, 3') и ПЭ-II - S_2Cl_2 (4, 4') от плотности сетки химических узлов до (1-4) и после рекристаллизации (1'-4')

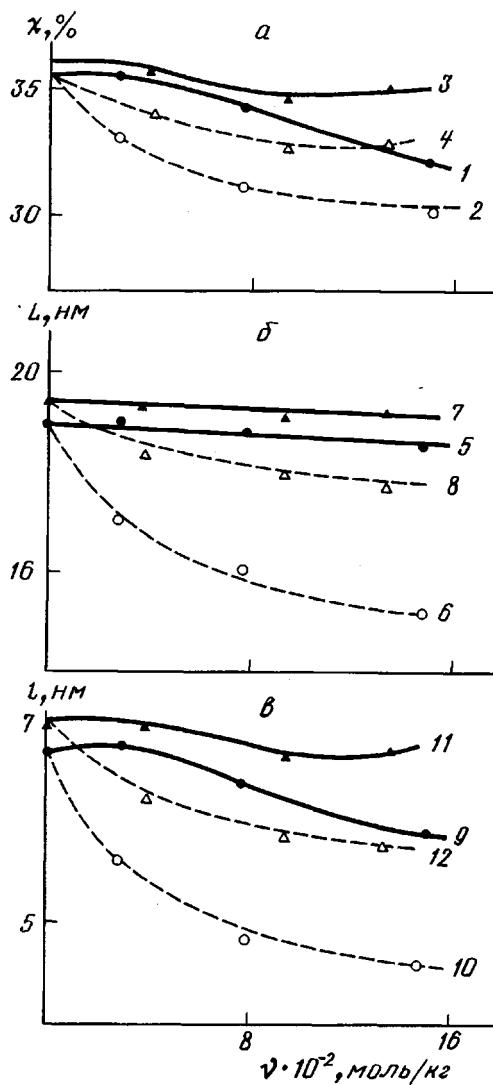


Рис. 5. Зависимости χ (α), L (β) и l_c (γ) от концентрации химических узлов в сетках ПЭ-I – S_2Cl_2 (1, 2, 5, 6, 9, 10) и ПЭ-I – ксантон (3, 4, 7, 8, 11, 12) до (1, 3, 5, 7, 9, 11) и после рекристаллизации (2, 4, 6, 8, 10, 12)

таллизации, а гель имеет ту же $T_{пл}$, что и исходный полимер, и близкую кристалличность. Небольшое сшивание, фотоинициированное S_2Cl_2 или SO_2Cl_2 , способствует некоторому росту $T_{пл}$ и χ . Но при высокой концентрации сшивок параметры уменьшаются. $T_{пл}$ и χ практически не изменяются в результате экстракции золь-фракции, но резко снижаются в результате рекристаллизации как исходных образцов, так и геля. Подобный эффект рекристаллизации характерен для ПЭ, сшитого в кристаллическом состоянии [4–9], а при рекристаллизации геля более регулярные структуры образуются вследствие пластифицирующего эффекта молекул растворителя [17].

Значение большого периода L и кристалличности по данным рентгеновского рассеяния для photoхимически спищих образцов представле-

ны на рис. 5, а, б. Толщину кристаллических сердечников ламелей l_{κ} (рис. 5, в) полагали равной произведению L на χ , допуская, что аморфную часть образца составляют промежутки между ламелями, а доля дефектных областей между кристаллическими блоками, образующими тело ламели, незначительна [18]. Характерно, что в ПЭ-І – ксантон значения χ , L и l_{κ} с углублением процесса сшивания практически не меняются. В рамках погрешности метода значение L инвариантно концентрации химических узлов в ПЭ-І – S_2Cl_2 , однако снижение χ указывает на уменьшение l_{κ} . Различия между структурами ПЭ-І – ксантон и ПЭ-І – S_2Cl_2 углубляются после их рекристаллизации, что выражается в существенно большем снижении χ , L , а соответственно и l_{κ} , в ПЭ-І – S_2Cl_2 .

Влияние сшивания на ΔH и $T_{пл}$ сопряжено не только с уменьшением толщины ламели, но и с изменениями свободной энергии складчатой поверхности ламели σ_{κ} и конфигурационной энтропии аморфных областей [5, 6]. Уменьшение температуры плавления по сравнению с $T_{пл}^0$ (идеального кристалла) связывают со значениями σ_{κ} и l_{κ} уравнением Томсона – Гиббса [19]

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_{\kappa}}{\Delta H l_{\kappa}} \right) \quad (1)$$

$T_{пл}^0$ обычно принимают равной 415 К, полученной для линейных образцов ПЭ, хотя она может зависеть от ММ и разветвленности [20]. Повышение σ_{κ} при сшивании может быть вызвано сокращением конформационного набора элементов поверхности вследствие возникновения между ними сшивок. Согласно формуле (1), это должно приводить к снижению $T_{пл}$, что наблюдали для ПЭВД в работах [5, 6, 21]. Аналогично падение $T_{пл}$ вызывает и удаление нерегулярных петель при обработке кристаллов ПЭ азотной кислотой [5, 22]. Кроме того, имеются данные, что ионизирующее излучение может не оказывать влияния на $T_{пл}$ ПЭВД [5, 7, 23]. В сверхвысокомолекулярном ПЭ, закристаллизованном из расплава под действием облучения при неизменности l_{κ} , наблюдали увеличение температуры плавления [20]. По-видимому, в данном случае решающим фактором становится снижение конфигурационной энтропии расплава вследствие сохранения (благодаря химическим узлам) локальной упорядоченности [5, 7, 24]

$$\frac{1}{T_{пл}} = \frac{1}{T_{пл}'} - \frac{\Delta S}{\Delta H_{пл}'} \quad (2)$$

где $T_{пл}'$ и $\Delta H_{пл}'$ – температура и энталпия плавления образца до сшивания, ΔS – снижение энтропии расплава из-за наличия сетки химических узлов. Обычно этот фактор доминирует в изотермически закристаллизованных ПЭНД с высокими l_{κ} [5, 7, 24]. В закаленных образцах, особенно ПЭВД, а также в монокристаллах, выращенных из раствора с $l_{\kappa} \leq 10$ нм, должно преобладать снижение $T_{пл}$, так как оно пропорционально $\sigma_{\kappa}/l_{\kappa}$, что подтверждается экспериментально [24–26].

Энталпия плавления сшитых в кристаллическом состоянии образцов ПЭВД при умеренных дозах не изменяется [5, 6] или незначительно снижается [7]. Вклад дефектов типа *транс*-винильных связей, которые могут образовываться в кристаллитах, и долгоживущих радикалов не может быть существенным [6], а уменьшение $\Delta H_{пл}$ в сшитом ПЭ до начала разрушения ламелей происходит из-за увеличения их поверхностной энталпии q_{κ} [5, 21, 27]

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл}^0 - 2q_{\kappa}/l_{\kappa} \quad (3)$$

Значения q_n и поверхностной энтропии S_n связаны со значениями σ_n соотношением [5, 19]

$$\sigma_n = q_n - T_{pl} S_n \quad (4)$$

Использование уравнения (1) для анализа полученных в настоящей работе изменений T_{pl} ПЭВД приводит к величине σ_n для несшитого образца, равной 83 эрг/см². Если для исследования ПЭВД взять данные работы [7, 27] ($T_{pl}=388$ К, $l_n=8,0$ нм), то получение $\sigma_n=78$ эрг/см², что выше, чем у линейных ПЭ, закристаллизованных из расплава (40–50 эрг/см²) [5], или разбавленного раствора (77,5 эрг/см²) [19]. Повышенные значения σ_n для ПЭВД, возможно, связаны с более низкими истинными значениями T_{pl} [20].

Используя далее в расчетах T_{pl} и ΔH_{pl} для идеального кристалла ПЭ, мы имели в виду выявление изменений термодинамических параметров при сшивании ПЭВД. В ПЭ-I – ксантон при достижении v , равной 0,135 моль/кг, T_{pl} не меняется, а l_n снижается на 0,25 нм. Согласно формуле (1), это соответствует уменьшению σ_n на 3–4 эрг/см². В ПЭ-I – S_2Cl_2 ($v=0,146$ моль/кг) T_{pl} возрастает на 1°, а l_n снижается до 5,9 нм, что соответствует уменьшению σ_n до 71,7 эрг/см². Мало вероятно, что различие в σ_n в ПЭ-I – ксантон и ПЭ-I – S_2Cl_2 является результатом прививки фотопродуктов S_2Cl_2 в поверхностном слое ламели, так как показано, что ее хлорирование на глубину до четырех атомов Cl на одну складку практически не вызывает снижения σ_n [28]. При радиационном сшивании ПЭВД дозами до 40 Мрад T_{pl} не меняется [7], а l_n уменьшается на 2,0 нм [27], что соответствует снижению σ_n от 78 до 51,8 эрг/см². Это означает, что повреждение ламеллярной поверхности выражено в большей степени при радиационном, чем при фотохимическом сшивании ПЭ. В фотохимически сшитых образцах роль снижения энтропии расплава, повышающего T_{pl} , оказывается выше, чем отрицательное влияние уменьшения σ_n (рис. 3, а).

Дополнительные сведения об изменениях подвижности элементов поверхности при сшивании можно получить из анализа величин ΔH_{pl} . Их постоянство, сопровождаемое некоторым снижением l_n при сшивании, в соответствии с уравнением (3) указывает на уменьшение значений q_n . В ПЭ-I – ксантон оно незначительно (от 540 до 520 эрг/см²) и не превышает ошибки измерений (20 эрг/см²), но в ПЭ-I – S_2Cl_2 это уменьшение достигает 80 эрг/см². На первый взгляд это соответствует упорядочению поверхности ламелей при сшивании, приводящей к снижению q_n [5, 19]. Хотя это и совпадает с данными по радиационному сшиванию ПЭ [5], но противоречит сделанным ранее на основании уменьшения σ_n обратным выводам. Частично в ПЭ-I – S_2Cl_2 такое несоответствие вызвано расходованием тепловой энергии на эндотермический процесс, не связанный, по-видимому, с плавлением ламелей, протекающий при 360–370 К (рис. 2). Его вклад приводит к формальному росту ΔH и соответственно χ при сшивании (рис. 3, а). В то же время, по данным рентгеновской дифрактометрии, χ снижается (рис. 5, а). Если преобразовать зависимость (3) к виду

$$q_n = 0,4(1-\chi)\Delta H_{pl} l_n \quad (5)$$

и использовать χ , полученное из рентгеновских данных, то при сшивании ПЭ-I – S_2Cl_2 q_n уменьшится всего на 30 эрг/см², что менее ошибки измерений (~40 эрг/см²), а в ПЭ-I – ксантон сохраняется на уровне 510 эрг/см². Кроме того, модель, на которой основаны зависимости (3) и (5), не учитывает ряд факторов, дающих положительный вклад в ΔH_{pl} при ионизирующем или УФ-облучении ПЭ, прежде всего рекристаллизацию части сегментов деструктированных цепей [3, 5, 6].

В образцах ПЭВД, сшитых дозой 40 Мрад, изменения ΔH_{pl} от 134 до 96 кДж/кг [7] и l_n от 8,0 до 7,0 нм соответствуют, согласно уравнению (3), увеличению q_n от 506 до 532 эрг/см². Энтропия поверхности ламелей

ПЭВД, определенная из соотношения (4), не изменялась при фотохимическом сшивании ($1,05 \pm 0,05$ эрг/см²·К), а при радиационном сшивании ПЭВД увеличивалась до 1,30 эрг/см²·К. Изменения q_n и S_n также свидетельствуют о том, что при фотохимическом сшивании (в отличие от радиационного) поверхность ламели затрагивается в меньшей степени.

Поскольку σ_n зависит от природы образцов и изменяется в процессе сшивания, пересчет кривых ДСК в некое распределение ламелей по толщине из уравнения (1) и постоянном σ_n , определенном на других образцах [29, 30], не корректен.

Если относительные изменения $T_{n,n}$ и $\Delta H_{n,n}$ в образцах, сшитых при низких температурах, и не так велики, то их перекристаллизация приводит к более равномерному перераспределению сшивок в объеме полимера; соответственно становится больше участков цепи, не способных участвовать в процессе кристаллизации, и $T_{n,n}$ после рекристаллизации уменьшается [6].

$$\frac{1}{T_{n,n}'} - \frac{1}{T_{n,n}} = \frac{Rp_c}{\Delta H}, \quad (6)$$

где R – газовая постоянная, p_c – доля связанных химическими узлами сегментов цепей, не участвующих в образовании ламелей. Количество звеньев, составляющих этот сегмент, неизвестно. Если рассматривать его в виде одного звена, то при дозе 1 МГр падение $T_{n,n}$ в перекристаллизованном ПЭ не должно превышать 1° [24], что значительно меньше экспериментальных значений [5–11].

Использование предложенной ранее модели влияния сшивки на процесс зародышеобразования [31] для ПЭ-I – S₂Cl₂ с $v=0,144$ моль/кг дает снижение $T_{n,n}$ более чем на 100° при экспериментальных 8° (рис. 3, б).

Изменение температуры плавления и $\Delta H_{n,n}$ при рекристаллизации фотохимически сшитых образцов (рис. 3) и их гелей (рис. 4) является в основном следствием уменьшения толщины ламелей (рис. 5) и соответствует тенденциям, наблюдаемым при рекристаллизации радиационно сшитых образцов [4, 9, 21, 22, 24, 25].

Существенное различие изменений величин ΔC_p переходов значений $T_{n,n}$ и $\Delta H_{n,n}$, x и L после рекристаллизации, а также форм термограмм в ПЭ-I – S₂Cl₂, ПЭ-II – S₂Cl₂ и ПЭ-I – SO₂Cl₂ по сравнению с ПЭ-I – ксантон можно расценивать как следствие меньшего содержания упруго-активных цепей в последнем при близких выходах гель-фракции. Природа этого явления была рассмотрена ранее [13] и связана с тем, что менее совместимые с ПЭ молекулы ксантона могут образовывать микрокристаллы. Под действием УФ-облучения концентрация макрорадикалов, а соответственно и сшивок вблизи поверхности таких микрокристаллов, оказывается выше, чем в других аморфных областях пленки. Метод гель-фильтрации нечувствителен к топологии межмолекулярных узлов [1], однако последняя сказывается на эластических свойствах сетки, проявляющихся при набухании, механических воздействиях [12, 13], а также при кристаллизации из расплава [10, 11]. Ряд тетрафункциональных узлов, расположенных на малом расстоянии, дает эластический отклик аналогичный одному многофункциональному узлу, что эквивалентно снижению общего числа узлов в сетке [32]. Малые молекулы S₂Cl₂ и SO₂Cl₂, сорбированные из газовой фазы, распределены равномерно в аморфных областях ПЭ и образуют при УФ-облучении более гомогенную сетку химических узлов. Количество упруго-активных цепей в таких образцах оказывается выше.

Предполагая, что величина p_c в формуле (6) не совпадает с v , но должна быть пропорциональна концентрации упруго-активных цепей, можно оценить соотношение количества последних в перекристаллизованных максимально сшитых ПЭ-I – S₂Cl₂ и ПЭ-I – ксантон образцах, используя

зая формулу (6). Оно оказывается равным 2,2, в то время как v по данным гель – золь анализа в ПЭ-I – S_2Cl_2 образце в 1,1 раза выше, чем ПЭ-I – ксантон, а по данным равновесного набухания – в 1,7–1,8 раза [13]. Таким образом, анализ уменьшения температуры плавления при кристаллизации сшитых образцов подтверждает полученные ранее данные о различии в топологии сеток ПЭ-I – ксантон и ПЭ-I – S_2Cl_2 или ПЭ-I – SO_2Cl_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качан А. А., Замогаев П. В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев, 1990. 277 с.
2. Yong Lie Chen, Ranby B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 12. P. 4077.
3. Hamid S. H., Qureshi F. S., Amin M. B., Maadhan A. G. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1989. V. 28. № 5/6. P. 475.
4. Jenkins H., Keller A. // J. Macromol. Sci., Phys. 1975. V. 11. № 3. P. 301.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. 255 с.
6. Zoepfl F. J., Marković V., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 2017.
7. Minkova L., Nilolova M., Nedkov E. // J. Macromol. Sci., Phys. 1988. V. 27. № 1. P. 99.
8. Гордиенко В. П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1985. 176 с.
9. Gielenz G., Jungnickel B. J. // Colloid. Polym. Sci. 1982. V. 260. № 8. P. 742.
10. Kao Y. H., Phillips P. J. // Polymer. 1986. V. 27. № 11. P. 1669.
11. Phillips P. J., Vatansever A. // Polymer. 1989. V. 30. № 4. P. 710.
12. Замогаев П. В., Стрельцова З. О., Сергиенко С. А. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 4. С. 873.
13. Замогаев П. В., Стрельцова З. О., Митюхин О. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2430.
14. Aslanian V. M., Vardenian V. I., Avestian M. H. // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 765.
15. Сирота А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
16. Gedde U. W., Jansson J. F. // Polymer. 1983. V. 24. № 12. P. 1521.
17. de Boer J., Pennings A. J. // Colloid and Polym. Sci. 1983. V. 261. № 9. P. 750.
18. Марихин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 240 с.
19. Roe R.-J., Bair H. E. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 4. P. 454.
20. Wunderlich B., Czornij G. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 906.
21. Zoepfl F. J., Marković V., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 2033.
22. Peterlin A., Meinel G., Olf H. G. // J. Polym. Sci. B. 1966. V. 4. № 6. P. 399.
23. Bhateja S. K., Andrews E. H., Young R. J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 4. P. 523.
24. Gee D. R., Melia T. P. // Polymer. 1970. V. 11. № 4. P. 178.
25. Keller A., Ungar G. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 22. № 1/2. P. 155.
26. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
27. Nikolova M., Minkova L., Nedkov E. // J. Macromol. Sci. B. 1988. V. 27. № 1. P. 1.
28. Harrison I. R., Boer E. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. № 11. P. 843.
29. Gal O., Kostoski D., Babić D., Stannett V. T. // Radiat. Phys. and Chem. 1986. V. 28. № 3. P. 259.
30. Petric M., Gal O., Babić D. // Radiat. Phys. and Chem. 1989. V. 33. № 6. P. 573.
31. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г., Овсипян А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 896.
32. Hoffmann M. // Macromol. Chem. 1982. B. 183. № 3. S. 2237.

Институт биоорганической
химии и нефтехимии
Академии наук Украины,
Киев

Поступила в редакцию
01.07.91