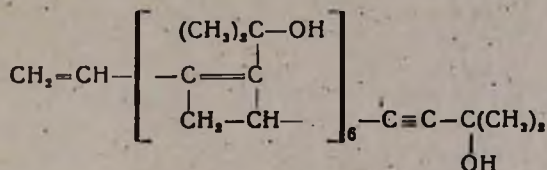


С. Г. Мацоян и Н. М. Морлян

Исследования в области циклической полимеризации
и сополимеризацииСообщение XXV. Изучение строения полимеров диметилвинилэтинилкарбинола
и механизм их образования

Несмотря на обширные исследования в области полимеризации 1,3-диеновых систем, 1,3-ениновые соединения оставались до сих пор малоизученными. Известно, что исследование полимеризации винилацетиленовых углеводов [1, 2] и винилацетиленовых спиртов [3] затруднено невозможностью получения конечных растворимых полимеров. Назаровым и Тереховой [3] было показано, что диметилвинилэтинилкарбинол легко полимеризуется; образуя (через стадию сиропа и упругого студня) стекловидную нерастворимую массу; при этом начальная полимеризация протекает ступенчатой конденсацией двойной и тройной [связей 6—8 мономерных единиц с образованием циклобутеновых колец, аналогично полимеризации винилацетилена [2]:



По данным авторов [3], дальнейшая полимеризация этих промежуточных низкомолекулярных полимеров за счет непредельных связей приводит к образованию конечных нерастворимых трехмерных полимеров.

Нами установлено, что при тщательном очищении продуктов радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов от непрореагировавших мономеров полимеры выделяются в виде линейно-растворимых высокомолекулярных порошков, которые не структурируются и совершенно устойчивы на воздухе [4—5]. Это дало возможность исследовать как процесс полимеризации, так и свойства и структуру образующихся полимеров.

В настоящей работе описывается строение полимеров винилэтинилкарбинолов и механизм их образования. В качестве объекта исследования был избран полимер технически доступного мономера—диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК). Полимеры ДМВЭК получены полимеризацией мономера в блоке, в растворе или в эмульсионной системе с помощью радикальных инициаторов. Во всех случаях полидиметилвинилэтинилкарбинолы (ПДМВЭК) после очистки переосаждением

представляли собой белые порошкообразные вещества, легко растворимые в низших спиртах, ацетоне, уксусной кислоте, этилацетате, но не растворимые в воде, бензоле, петролейном эфире и др. Средний молекулярный вес ПДМВЭК в зависимости от способа и условий полимеризации колеблется от 10^4 до $2 \cdot 10^6$. Как показали наши исследования, полимеры ДМВЭК сравнительно однородны (монодисперсны) по молекулярному весу.

Строение полученных образцов ПДМВЭК изучалось химическим и спектроскопическим методами.

При нагревании ПДМВЭК с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия происходит практически количественное ацетилирование гидроксильных групп с образованием ацетата ПДМВЭК, который в отличие от исходного полимера растворим в бензоле и четыреххлористом углероде. Ацетат ПДМВЭК получен также при непосредственной радикальной полимеризации собственного мономера — ацетата ДМВЭК.

Для определения степени ненасыщенности полимеров наилучшим оказался способ бромирования бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем. Результаты анализов, проведенных этим методом для ПДМВЭК и его ацетата, представлены в таблицах 1 и 2. Как видно

Таблица 1

Определение степени ненасыщенности ПДМВЭК

Продолжительность бромирования в часах	Навеска полимера в г	Количество израсходованного брома в г	% ненасыщенности полимера по присоединенному бромус*	Общая ненасыщенность полимера в %
2	0,0626	0,0651	23,97	35,97
4	0,0500	0,0560	25,83	38,75
6	0,0540	0,0655	27,93	41,90
10	0,0520	0,0651	28,83	43,25
15	0,0496	0,0665	30,90	46,38
17	0,0415	0,0576	31,85	47,78
19	0,0500	0,0720	33,19	49,79
20	0,0500	0,0741	34,04	51,07
23	0,0394	0,0565	32,94	49,42
36	0,0500	0,0724	33,34	50,02
264	0,0500	0,0738	34,01	51,02

* При расчете на единицу мономера (100%).

из них, ацетат ПДМВЭК бромится значительно быстрее и максимальное значение поглощения брома достигается за 1—2 часа, в то время как бромирование самого ПДМВЭК заканчивается только через 18—20 часов. Кроме того, установлено, что ацетат ПДМВЭК присоединяет 3 г-ат. брома, превращаясь полностью в насыщенный полимер, при расчете на молекулу мономера (одной двойной и одной тройной связи), тогда как свободный поликарбинол присоединяет лишь 2 г-ат. брома с образованием непредельного бромированного ПДМВЭК, что подтверждено также инфракрасной спектроскопией. Таким образом,

Таблица 2

Определение степени ненасыщенности ацетата ПДМВЭК

Продолжительность бромирования в мин.	Навеска полимера в г	Количество израсходованного брома в г	% ненасыщенности полимера по присоединенному бром*	Общая ненасыщенность полимера в %
20	0,0462	0,0411	28,20	28,20
45	0,0460	0,0696	47,83	47,83
60	0,0345	0,0533	48,94	48,94
90	0,0380	0,0622	51,87	51,87
120	0,0311	0,0486	49,54	49,54
270	0,0500	0,0787	49,83	49,83
2760	0,0660	0,1057	50,85	50,85

* При расчете на единицу мономера (100%).

остаточная ненасыщенность в ацетате ПДМВЭК составляет ~50% по отношению к мономеру (100%), степень ненасыщенности самого ПДМВЭК по присоединенному бром равна ~33,3%, что в пересчете на общую ненасыщенность также составляет ~50% на единицу мономера (100%). Что касается особенностей реакции присоединения брома к ПДМВЭК и к его ацетату, то в литературе имеется сведение

[6] о том, что система $\text{HO}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-$ в отличие от ацетилованного аналога $\text{CH}_3\text{COO}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-$ не способна к полному насыщению и вместо ожидаемых по теории 4 атомов брома присоединяет лишь 2.

Важно отметить, что остаточная ненасыщенность ПДМВЭК не зависит ни от способа, ни от степени полимеризации (молекулярного веса) и во всех образцах составляет ~50% (табл. 3). Это свидетельствует, что молекулы мономера вступают в полимеризацию по общему механизму и строение полимерного звена по всей длине макромолекулярной цепи одинаково.

Такое значительное падение не-предельности полимера может объясняться только циклической полимеризацией мономера. На основании данных об остаточной ненасыщенности ПДМВЭК и его ацетата надо полагать, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономерного ДМВЭК и содержит по одной двойной и тройной связи, причем эти связи, как показывают химические и спектроскопические исследования, не сопряжены. ИК спектры для всех исследуемых образцов ПДМВЭК имеют одинаковые полосы поглощения. Один из этих спектров приведен на рисунке. Для

Таблица 3.

Остаточная ненасыщенность полимеров ДМВЭК

Молекулярный вес полимера	Общая ненасыщенность на мономер в %
79000	49,3
82000	50,4
141000	49,4
226000	48,6
577500	49,5
1928000	49,8

сравнения приведен и спектр мономерного ДМВЭК. В очищенных образцах ПДМВЭК отсутствуют полосы поглощения винильной группы, характерные для мономера и алленовой системы. Полоса поглощения при 2220 см^{-1} свидетельствует о наличии в полимере изолированной

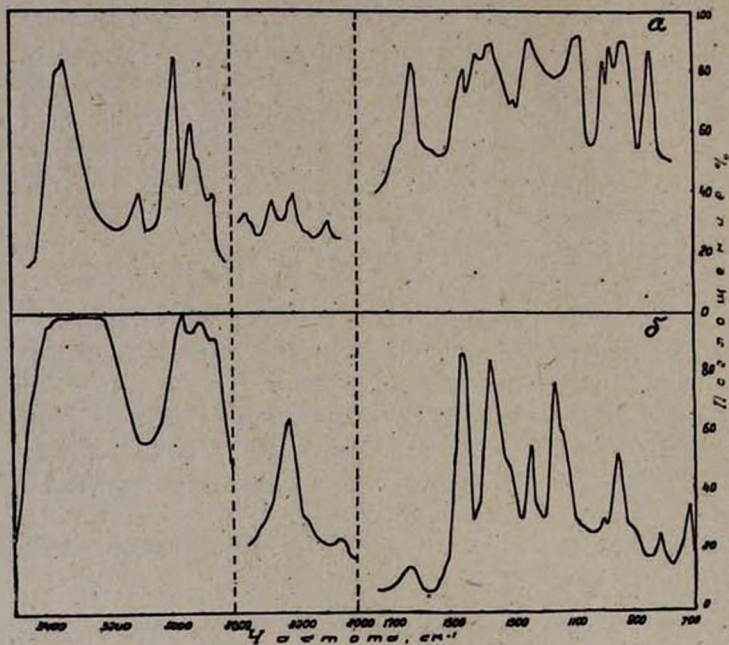


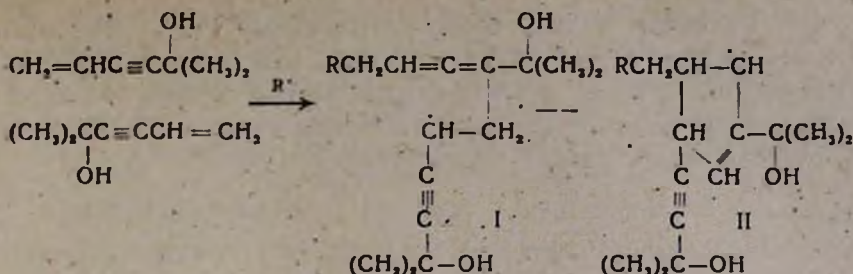
Рис. 1. ИК спектры ДМВЭК (а) и ПДМВЭК (б).

тройной связи (двузамещенной) [7]. В спектрах всех образцов ПДМВЭК наряду с ацетиленовой связью имеется отчетливо выраженная полоса поглощения в области $1645\text{--}1655\text{ см}^{-1}$, которая, по-видимому, относится к двойным связям циклов полимерных звеньев. Как известно, частоты валентных колебаний двойной связи цикленов зависят от величины циклов и от степени замещения у двойной связи. Так, частоты однозамещенной двойной связи циклобутенов (1-метилциклобутен), циклопентенов и циклогексенов составляют $1585\text{--}1586$, $1650\text{--}1659$, $1670\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ соответственно [8—9].

Для контроля снят ИК спектр 1-метилциклопентена, двойная связь которого, как и следовало ожидать, имела частоту 1650 см^{-1} .

Таким, образом, полосу поглощения в области $1645\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ ПДМВЭК, по всей вероятности, можно отнести к валентным колебаниям однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец.

Ранее [5] нами предложен радикально-цепной механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов. Для ДМВЭК циклизация двух молекул мономеров с участием свободного радикала может быть представлена следующей схемой:



Циклизация происходит в результате присоединения инициатора к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 с образованием неперделного димерного радикала (I), который из-за неустойчивости алленового радикала стабилизируется аллен-диеновой изомеризацией и внутримолекулярным замыканием в циклический радикал (II). Возможно также последовательное присоединение свободного радикала к двум молекулам мономера. Стадия аллен-диеновой изомеризации свободного радикала с последующей циклизацией протекает, по-видимому, весьма быстро. Следует отметить, что при самопроизвольной полимеризации винилэтинилкарбинола также имеет место участие свободного радикала. Роль последнего в этом случае играют перекисные соединения, образующиеся в результате взаимодействия кислорода воздуха с неперделными связями мономера, что было константировано спектром комбинационного рассеяния.

Таким образом, рост цепи происходит межмолекулярным нарастанием димерных циклических группировок мономера; следовательно, элементарным звеньям ПДМВЭК можно придать строение (III). Положение двойной и тройной связей звеньев ПДМВЭК, содержащих пятичленное кольцо, показано также рядом химических превращений. При озонлизе полимера (III) получена ожидаемая двухосновная поликетоспиртокислота (IV) типа малоновой. Последняя при нагревании (200—220°) легко декарбоксилируется с одновременным замыканием лактонного кольца, образуя поликетолактон (V). В спектре этого полимера (V) наряду с частотой кетогруппы (1760 см⁻¹) имеется четкая полоса поглощения 1725 см⁻¹, относящаяся к карбонильной группе семичленного лактона [7]. Необходимо подчеркнуть, что только указанное расположение двойной связи в циклопентеновом кольце полимера (III) может привести к производному малоновой кислоты (IV).

Как и следовало ожидать, при нагревании поликарбинола (III) с каталитическим количеством едкого кали происходит количественное отщепление ацетона из группировки (CH₃)₂C—C≡C—



на 2 моля мономера) с образованием ацетиленового полимера (VI). Гидратация ПДМВЭК в растворе 90%-ного этилового спирта в присутствии сернокислой ртути аналогично замещенным ацетиленовым

Полимеризация и выделение продуктов полимеризации ДМВЭК. Полимеризацию в блоке проводили обычным путем либо в трехгорлых колбах с механической мешалкой, либо в ампулах при нагревании (в пределах $20-100^\circ$) в присутствии радикальных инициаторов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, а также в присутствии кислорода воздуха). Выделение образовавшегося полимера проводили двумя способами: а) продукт полимеризации растворяли в 10—20-кратном количестве (в зависимости от степени превращения) метанола и осаждали внесением раствора из капельной воронки (1—2 капли в секунду) при энергичном перемешивании в воду (10—15-кратное по отношению к раствору).

б) продукт полимеризации растворяли в этилацетате, полученный раствор (5—10%) по каплям при перемешивании вносили в петролейный эфир (10—15-кратное количество). Максимальная степень конверсии 80%.

Полимеризацию в растворе проводили в двугорлой колбе (на шлифах), снабженной мешалкой и обратным холодильником. После введения в соответствующих соотношениях ДМВЭК, чистого метанола (ацетон, этилацетат) и перекиси бензоила (1—2 мол. % от мономера) колбу нагревали в термостате в пределах $60-80^\circ (\pm 0,2^\circ)$. По истечении определенного времени продукт полимеризации разбавляли соответствующим растворителем (до образования 5—10% раствора) и осаждали как описано выше. Максимальная степень конверсии 92%.

Полимеризация в эмульсионной системе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 3,5 г поливинилового спирта в 50 мл воды, 0,005 г сернокислого железа, 1,3 мл уксусной кислоты и 1,5 мл перекиси водорода (28%). После растворения поливинилового спирта при энергичном перемешивании по порциям добавляли 50 г свежеперегнанного ДМВЭК, и реакционную смесь нагревали при 60° в течение 10 часов. Образовавшуюся густую устойчивую эмульсию разбавляли водой и разрушали (коагулировали) прибавлением насыщенного раствора хлористого натрия. Степень конверсии мономера составляла 75%. Повторное переосаждение полимера проводили как указано выше.

При полимеризации ДМВЭК в водной фазе с помощью перекиси бензоила в присутствии эмульгатора поливинилового спирта также получена устойчивая суспензия с высокой глубиной превращения.

Во всех случаях, независимо от глубины полимеризации, ПДМВЭК выделяется в виде белого растворимого порошка, который отфильтровывали и сушили в вакууме (10—20 мм) при 54° . В некоторых случаях при малых степенях конверсии для полного очищения полимера требуется повторное переосаждение. Полученные таким путем все образцы поликарбинола (III) не сшиваются и совершенно устойчивы к кислороду воздуха даже при нагревании.

Найдено %: С 76,56; 76,74; Н 9,15; 9,18

($C_{14}H_{20}O_2$)_n. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Температура стеклования этих поликарбинолов в зависимости от молекулярного веса лежит в пределах 80—90°. Нерастворимость может быть достигнута нагреванием ПДМВЭК в условиях плавления (150—170°).

Молекулярный вес поликарбинолов (III) вычисляли по зависимости молекулярного веса от характеристической вязкости (в спирте при 20°) для поливинилэтилкарбинолов [4]:

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$$

Определение ненасыщенности полимеров ДМВЭК. К раствору 0,03—0,06 г навески полимера в 50 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 10 мл 0,2 н. бромид-броматного раствора, смесь оставляли в темноте в течение определенного времени. Затем прибавляли 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты, 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия и отфильтровывали выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводили контрольный опыт. Результаты этих определений в зависимости от продолжительности бромирования приведены в таблице 1. Бромирование полимеров ДМВЭК практически завершается в течение 18—20 часов.

Бромированный ПДМВЭК (после проведения анализа) очищали пересаживанием из метанольного раствора в воде.

Найдено %: Br 58,27; 58,17
 $(C_{14}H_{20}O_2Br_4)_n$. Вычислено %: Br 59,23.

В ИК спектрах этих полимеров имеется полоса поглощения двойной связи в области 1625 см^{-1} , что характерно для $-CBr=CH-$ группировки.

Ацетилирование ПДМВЭК. Смесь 2 г ПДМВЭК, 18 г уксусного ангидрида и 2 г безводного ацетата натрия нагревали с обратным холодильником (на шлифах) на масляной бане при 90—100° в течение 2 часов, затем при 130—140° еще 1 час. Реакционную смесь при энергичном перемешивании влили в горячую воду, выделившийся продукт ацетилирования после двукратного осаждения из бензольного раствора петролейным эфиром высушили в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса. Получено 1,75 г ацетата ПДМВЭК (VIII) в виде стекловидной массы, которая, в отличие от исходного полимера, растворима в бензоле. Содержание ацетатных групп определяли омылением полученного полимера 0,5 н. спиртовым раствором едкого натра.

Найдено %: CH_3COO 36,17; 36,13
 $(C_{18}H_{24}O_4)_n$. Вычислено %: CH_3COO 38,81.

В полученном полимере (VIII) бромид-броматным методом в уксусной кислоте определяли степень ненасыщенности (табл. 2). В бромированном полимере, выделенном после определения степени ненасыщенности, по данным ИК спектров, поглощения в области двойной и тройной связей не обнаружено.

Озонирование ПДМВЭК. Через раствор 2 г полимера (III) в 50 мл очищенного ацетона при охлаждении до -5° пропускали в течение 6 часов озонированный кислород со скоростью 7 л/ч (концентрация озона 3,5—4%). Затем раствор озонида перемешивали с 40 мл 14%-ной перекиси водорода при 60° в течение 4 часов. После удаления ацетона на водяной бане реакционную смесь обрабатывали 3%-ным раствором поташа до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделяли подкислением профильтрованного раствора солей разбавленной соляной кислотой (5%). Полученную поликислоту повторно переосаждали, тщательно промывали бидистиллятом и после сушки при 54° в вакууме (10 мм) до постоянного веса измельчали в порошок; т. пл. $180-210^{\circ}$ с разложением (выделение CO_2).

Найдено %: С 52,89; Н 6,53; кислотное число 329
($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$)_n. Вычислено %: С 52,17; Н 6,08; кислотное число 347.

По химическому составу и кислотному числу полученный полимер соответствовал ожидаемой двуосновной поликетоспиртокислоте (IV). Как и следовало ожидать, при нагревании этой поликислоты (1 г) при $200-220^{\circ}$ аналогично производным малоновой кислоты происходит декарбоксилирование с образованием лактона одноосновной поликетоспиртокислоты (V); наличие семичленного лактонного кольца подтверждено ИК спектром. Найдено кислотное число 256, ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$)_n. Вычислено кислотное число 238.

Титрование полилактона проводили при перемешивании на магнитной мешалке при $30-40^{\circ}$.

Отщепление ацетона от ПДМВЭК. 1,2 г полимера (III) растворили в 25 мл этилового спирта, содержащего 0,3 г едкого кали, и поместили в колбу для перегонки. Отгон собрали в приемнике, содержащем подкисленный спиртовый раствор 2,4-динитрофенилгидразина (1,8 г).

После отгонки растворителя образование ацетона и его гидразона наблюдалось при нагревании остатка при $120-130^{\circ}$. Для полного удаления образовавшегося ацетона в реакционную колбу по каплям подавали спирт. Выпавший гидразон отфильтровали, промыли спиртом и высушили в вакууме. Получено 1,286 г 2,4-динитрофенилгидразона ацетона (выход 99,07%) с т. пл. $125-126^{\circ}$ (из спирта). Проба смешения с заведомым образцом не дала депрессии. Полученный на дне перегонной колбы ацетиленовый полимер (VI) при стоянии на воздухе сшивается с образованием нерастворимых полимеров. Свежеполученные образцы полимера (VI) давали с солями тяжелых металлов характерные осадки—ацетилениды.

Гидратация ПДМВЭК. В двугорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, нагревали раствор 1,5 г полимера (III) в 50 мл 90%-ного этилового спирта, содержащего 2 капли концентрированной серной кислоты, и 1 г сернокислой ртути при $90-100^{\circ}$ в течение 10 часов. Реакционную смесь отфильтровали от образовавше-

гося ртутного шлама и продукт гидратации осадили внесением фильтрата по каплям в воду. Полученный полимер после высушивания повторно переосадили из бензольного раствора петролейным эфиром. Получено 1,26 г полимера (VII), который в отличие от исходного полимера растворим в бензоле и при долгом стоянии на воздухе сшивается.

Найдено %: С 76,56; 76,45; Н 9,24; 9,05
($C_{14}H_{20}O_2$)_n. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

В ИК спектре полимера (VII) имеется сильная полоса поглощения двойной связи (1615 см^{-1}), сопряженной с карбонильной группой (1685 см^{-1}) [7]. Определение остаточной ненасыщенности показало наличие двух двойных связей на единицу полимерного звена (VII).

В ы в о д ы

1. Проведена радикальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола в блоке, в растворе и в эмульсионной системе и установлено, что, вопреки литературным данным, во всех случаях, независимо от глубины превращения, образуются порошкообразные, линейно-растворимые высокомолекулярные полимеры, совершенно устойчивые на воздухе.

2. На основании химических исследований (бромирование, озонирование, гидратация, расщепление, ацетилирование) и спектроскопических данных показано, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной и тройной связи, причем двойная связь находится в пятичленном кольце и не сопряжена с тройной связью.

3. Предложен радикально-цепной механизм полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола, согласно которому рост цепи происходит в результате присоединения свободного радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 последовательно или в один акт с образованием неопределенного радикала, который стабилизируется внутримолекулярной циклизацией и изомеризацией, превращаясь в циклический радикал.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 I 1963

Ս. Գ. Մացոյան և Կ. Մ. Մուլյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXV: Դիմերիլվինիլբիցիկլարբինոլի պոլիմերի կառուցվածքի և գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է դիմերիլվինիլբիցիկլարբինոլի պոլիմերացումը մասնատված (բոկոլում), լուծույթում և էմուլսիոն սիստեմում 20—100°-ում ռադիկալ ինիցիատորների ներկայությամբ: Գտնված է, որ դիմերիլվինիլբիցիկլարբինոլի պոլիմերացման պրոդուկտները խնամքով մաքրելիս պոլիմերները անջատվում են դծային-լուծելի փոշեանման նյութերի ձևով: Ստացված պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը, կախված պոլիմերացման եղանակից և պայմաններից, տատանվում է 10^4 — $2 \cdot 10^6$ սահմաններում: Այդ պոլիմերների մնացորդային չհագեցվածությունը բոլոր դեպքերում կազմում է 50% հաշված մոնոմերային միավորի վրա: Բրոմացման (բրոմիդ-բրոմատային եղանակով), օզոնացման, հիդրատացման, ճեղքման և ացետիլացման ռեակցիաներով հաստատված է, որ պոլիմերային շղթան գոյանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլիզացմամբ և պարունակում է մեկական չզուգակցված կրկնակի և եռակի կապեր: Դիմերիկան ուսումնասիրությունների, ինչպես նաև ինֆրակարմիր սպեկտրալ տվյալների օգնությամբ ցույց է տրված, որ պոլիմերի շղթան բաղկացած է փոխարինված ցիկլոպենտենային ռալկներից: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է ազատ ռադիկալի ներկայությամբ վինիլբիցիկլարբինոլների ցիկլիկ պոլիմերների առաջացման մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Price, F. Mckee, J. Polymer Sci. **41**, 445 (1959).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1625 (1934).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 66.
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морляк, Э. Ц. Геворкян, Авт. свидет. 155605, 155606 (1961).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морляк, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 405 (1962).
6. М. И. Батыев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР **3**, 2201 (1960).
7. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.
8. С. Г. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР (серия физ.), **1958**, 1973.
9. F. F. Cleveland, M. J. Murray, W. S. Gallaway, J. Chem. Phys. **15**, 742 (1947).