

С. Г. Мацюн и Н. М. Мормян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXIII. Изучение совместной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола с виниловыми мономерами

Сополимеры диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и диеновых мономеров привлекали внимание исследователей еще на заре развития промышленности синтетических каучуков. Из патентных данных известно, что при совместной полимеризации бутадиена и изопрена с ДМВЭК образуются каучукообразные полимеры [1, 2]. Позднее появились более подробные данные о получении и свойствах указанных гидроксилсодержащих каучуков: вулканизаты на основе сополимеров бутадиена и изопрена с ДМВЭК, полученных в эмульсионной системе, обладали высоким сопротивлением разрыву, хорошей теплостойкостью и бензостойкостью [3—6]. В целях улучшения физико-механических свойств каучуков были получены также тройные сополимеры бутадиена, ДМВЭК и стирола или акрилонитрила [7, 8]. В последнее время Шостаковский и сотрудники [9] исследовали сополимеризацию ДМВЭК с винилпирролидоном и винилкапролактамом и нашли, что полученные сополимеры растворимы в спирте и всегда обогащены звеньями карбинола по сравнению с исходной смесью мономеров.

В указанных работах основное внимание было направлено на получение продуктов, главным образом каучуков, пригодных для промышленных целей; никаких попыток выявить количественные закономерности процессов сополимеризации и изучить строение образующихся сополимеров не делалось.

После предложения радикально-цепного механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов и изучения строения их гомополимеров [10—12] казалось необходимым исследовать реакции сополимеризации с участием винилэтинилкарбинолов. В настоящей работе изложены результаты совместной полимеризации ДМВЭК со стиролом (СТ), акрилонитрилом (АН), хлористым винилиденом (ХВ), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА). Изучение совместной полимеризации указанных систем проводилось в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от общего количества мономеров) при 70°. В случае системы ДМВЭК—АН сополимеризация осуществлялась при 40° в присутствии 1 мол. % инициатора. Молярные соотношения компонентов в исходной смеси мономеров варьировались в широком интервале (от 3 до 90 мол. % ДМВЭК). Продукты сополимеризации всех составов представляют собой линейные полимеры, растворимые в низ-

ших спиртах, ацетоне, уксусной кислоте. Состав сополимеров вычислялся по результатам элементарного анализа и по данным определения ацетатных и метакрилатных групп. О длине макромолекулярной цепи сополимера судили по результатам определения величин приведенной вязкости 0,5%-ных растворов или характеристической вязкости в этиловом спирте.

Для количественной характеристики способности ДМВЭК к реакции сополимеризации с виниловыми мономерами нами вычислены относительные активности мономеров.

В таблицах 1—5 приведены некоторые свойства полученных сополимеров и данные, необходимые для расчета констант сополимеризации r_1 и r_2 . На основании результатов анализа построены графики состава сополимеров ДМВЭК со СТ, АН, ХВ, ММА и ВА (рис. 1).

Таблица 1
Сополимеризация диметилвинилэтилкарбинола (M_1) со стиролом (M_2)

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Элементарный состав сополимера в %			Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °С
M_1	M_2		в %	в %/час	С	Н	О	ДМВЭК	СТ		
50	50	30	4,17	8,34	81,40	9,20	9,40	63,24	36,76	—	115—135
40	60	15	4,77	6,36	83,17	8,95	7,88	52,61	47,39	0,222	—
30	70	45	3,25	4,33	85,09	8,48	6,43	42,20	57,80	0,195	110—125
20	80	45	2,60	3,73	87,20	8,30	4,50	29,58	70,42	—	—
10	90	60	2,70	2,70	89,15	8,36	2,49	15,97	84,03	0,145	105—120

Таблица 2
Сополимеризация диметилвинилэтилкарбинола (M_1) с акрилонитрилом (M_2)

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		$[\eta]^*$	Т. размягчения сополимера в °С
M_1	M_2		в %	в %/час		ДМВЭК	АН		
70	30	445	20,24	2,73	5,00	67,35	32,65	0,51	90—110
60	40	485	22,05	2,72	5,52	64,57	35,43	0,47	90—110
30	70	625	21,62	2,07	8,94	48,48	51,52	—	—
20	80	685	20,67	1,84	9,85	44,20	55,80	0,31	95—115
10	90	775	17,32	1,21	11,62	38,00	62,00	—	95—115

* Характеристическая вязкость.

Константы сополимеризации определяли с помощью общеизвестного уравнения Майо и Льюиса [13] методом пересечения прямых для малых глубин превращения ($<10\%$). В случае системы ДМВЭК—АН для высоких глубин превращений константы r_1 и r_2 были вычислены также интегральным методом; при этом полученные данные хорошо совпали.

Таблица 3

Сополимеризация диметилвинилэтилкарбинола (M_1) с хлористым винилиденом (M_2)

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °C
M_1	M_2		в %	в %/час		ДМВЭК	ХВ		
90	10	30	8,11	16,22	3,12	95,20	4,80	0,220	100—110
80	20	30	7,05	14,10	7,70	88,24	11,76	—	95—105
70	30	75	10,50	8,40	9,61	85,36	14,64	—	95—105
50	50	120	8,75	4,37	15,10	70,51	29,49	0,120	90—100
30	70	210	8,15	2,33	29,65	56,77	43,23	—	90—100
20	80	210	5,04	1,44	33,41	51,12	48,88	—	85—95
10	90	240	4,71	1,18	40,24	41,86	58,14	0,064	—

Таблица 4

Сополимеризация диметилвинилэтилкарбинола (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание метилметакрилатных групп в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °C
M_1	M_2		в %	в %/час		ДМВЭК	ММА		
80	20	30	9,35	18,70	31,41	66,50	33,50	0,272	75—85
60	40	45	8,88	11,84	41,70	55,97	44,03	0,216	70—80
30	70	120	14,63	7,31	53,65	43,99	56,01	0,129	67—77
20	80	150	15,89	6,35	60,90	36,86	63,14	—	—
10	90	180	17,24	5,78	77,90	20,51	79,49	0,098	75—85

Таблица 5

Полимеризация диметилвинилэтилкарбинола (M_1) с винилацетатом (M_2)

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание ацетатных групп в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °C
M_1	M_2		в %	в %/час		ДМВЭК	ВА		
90	10	—	—	—	1,16	97,86	2,14	—	—
70	30	—	—	—	2,28	95,63	4,37	—	—
50	50	45	6,38	8,64	3,80	93,39	6,61	0,164	75—85
35,5	64,5	—	—	—	5,42	89,92	10,38	—	—
30	70	360	8,22	1,33	5,94	68,62	11,38	—	—
10	90	420	7,74	1,10	18,22	68,38	31,62	0,066	75—85
5	95	480	5,48	0,68	25,32	55,13	44,87	—	—
3	97	1020	5,48	0,32	32,03	44,67	55,33	—	—

На основе найденных величин r_1 и r_2 и применяя для виниловых мономеров известные значения факторов активности* Q_2 и e_2 из эмпирического уравнения Алфрея и Прайса [13], были определены удельная активность Q_1 и полярность e_1 для ДМВЭК. Полученные результаты сведены в таблице 6.

* Средние значения Q_2 и e_2 виниловых мономеров были заимствованы из [13]

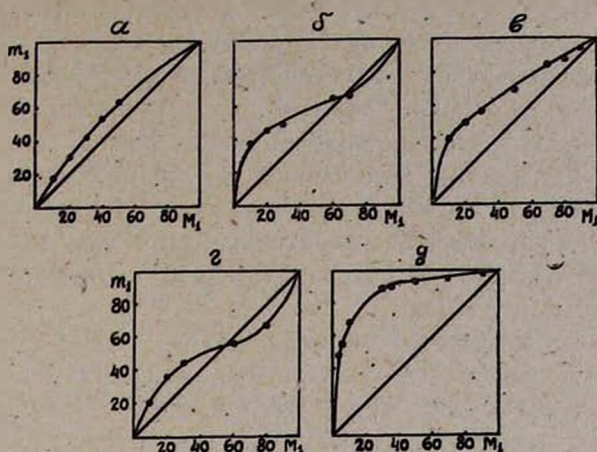


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси. m_1 — молярная доля ДМВЭК в сополимере; M_1 — молярная доля ДМВЭК в смеси мономеров; а — ДМВЭК—СТ; б — ДМВЭК—АН; в — ДМВЭК—ХВ; г — ДМВЭК—ММА; д — ДМВЭК—ВА.

Таблица 6

Значения констант сополимеризации и факторов активности

Система M_1-M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	e_1	Q_1
ДМВЭК—СТ	$1,66 \pm 0,15$	$0,66 \pm 0,03$	1,095	0,60	-0,86	1,74
ДМВЭК—АН	$0,58 \pm 0,07^*$	$0,11 \pm 0,02^*$	0,053	1,88	-0,79	1,34
ДМВЭК—ХВ	$2,13 \pm 0,25$	$0,075 \pm 0,025$	0,160	0,47	-0,75	1,17
ДМВЭК—ММА	$0,38 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,04$	0,118	2,63	-1,06	1,32
ДМВЭК—ВА	$16,2 \pm 1,2$	$0,027 \pm 0,007$	0,437	0,06	-1,13	1,17
Средняя					-0,92	1,35

* По интегральному методу $r_1 = 0,53 \pm 0,11$; $r_2 = 0,095 \pm 0,025$.

Обсуждение результатов

Из данных таблиц 1—6 видно, что увеличение содержания карбинольных звеньев в сополимере приводит к повышению как молекулярного веса, так и температуры размягчения сополимера.

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1) и значения констант сополимеризации мономеров (табл. 6), ДМВЭК является более активным компонентом, чем виниловые мономеры (СТ, АН, ХВ, ММА, ВА); мономерный карбинол более склонен к присоединению к своему радикалу и радикалу виниловых мономеров, чем виниловые мономеры к собственному радикалу и радикалу ДМВЭК. Как и следовало ожидать, общая скорость сополимеризации постепенно и плавно уменьшается при увеличении количества менее активного мономера (винилового мономера) в исходной смеси. Из полученных данных следует,

что сополимеры со СТ, ХВ и ВА обогащены активным мономером (ДМВЭК) при всех соотношениях исходной смеси, а сополимеры с АН и ММА—при исходных смесях, содержащих ДМВЭК до 65 и 55 мол. % соответственно; при последующих же соотношениях сополимеры обогащены указанными виниловыми мономерами, причем в этих случаях имеется момент азеотропной сополимеризации. В случае системы ДМВЭК—ВА реакционноспособность и без того неактивного мономера ВА подавляется очень активным ДМВЭК, поэтому присоединение винилацетатного радикала к своему мономеру происходит незначительно ($r_2 = 0,027$).

Относительные активности всех взятых мономеров к радикалу карбинола ($1/r_1$), как видно из таблицы 6, располагаются в следующем порядке: ММА > АН > ДМВЭК > СТ > ВХ > ВА. Величины произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) свидетельствуют о том, что изученные системы по эффекту чередования мономеров в сополимерах образуют ряд: ДМВЭК—АН > ДМВЭК—ММА > ДМВЭК—ХВ > ДМВЭК—ВА > ДМВЭК—СТ.

Как известно, факторы активности мономеров Q и e закономерно зависят от строения мономеров. Эти две величины дают нам возможность сравнить ДМВЭК с другими мономерами и определить его место в ряду многочисленных мономерных соединений. Как видно из таблицы 6, постоянство значений удельной активности Q и полярности e ДМВЭК, вычисленных из различных пар мономеров, довольно хорошо соблюдается, что указывает на достаточную точность определения r_1 и r_2 . ДМВЭК, как соединение с сопряженными двойной и тройной связями, имеет более высокое значение удельной активности ($Q=1,35$), чем виниловые мономеры. По значениям Q и e ДМВЭК близок ряду мономеров с сопряженными двойными связями (бутадиен, изопрен, стирол). Полученные для ДМВЭК значения Q и e хорошо согласуются с экспериментальными данными. Например, незначительная чередуемость и наибольшая неупорядоченность ($r_1 \cdot r_2 = 1,095$), действительно, наблюдается в случае мономерной пары ДМВЭК—СТ, в которой мономеры мало отличаются по полярности ($e_1 = -0,92$; $e_2 = -0,80$); с другой стороны, высокая чередуемость ($r_1 \cdot r_2 = 0,053$) имеет место при сополимеризации ДМВЭК с АН; эти мономеры сильно отличаются по полярности ($e_1 = -0,92$; $e_2 = +1,2$).

Практическая ценность найденных констант Q и e заключается в том, что можно предсказать поведение ДМВЭК в реакциях сополимеризации в других неизученных комбинациях. Исходя из этих данных, мы подсчитали относительные активности r_1 и r_2 при сополимеризации ДМВЭК с некоторыми мономерами без предварительных экспериментальных исследований (табл. 7).

Из данных таблицы 7 видно, что ДМВЭК должен быть более активным мономером, чем винилхлорид, и сополимеры будут всегда обогащены карбинольным компонентом, как и в случае изученных нами виниловых мономеров. При сополимеризации ДМВЭК с диеновыми

Таблица 7

Расчетные значения относительных активностей при сополимеризации некоторых мономеров с ДМВЭК (M_1 ; $Q_1 = 1,35$; $e_1 = -0,92$)

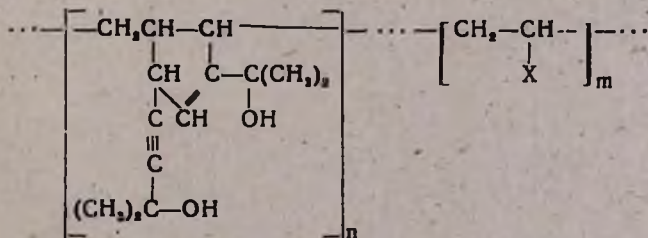
Мономер M_2	Q_2^*	e_2^*	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
винилхлорид	0,034	+0,20	12,8	0,022	0,28
бутадиен	1,33	-0,80	0,93	1,06	0,98
изопрен	3,33	-1,22	0,53	1,71	0,90
хлоропрен	8,00	+0,20	0,054	5,20	0,28

* Средние значения заимствованы из [13,14].

мономерами—изопреном и хлоропреном должно иметь место обратное явление. В случае системы ДМВЭК—бутадиен оба мономера должны реагировать друг с другом почти с одинаковой активностью и при этом должно соблюдаться условие образования азеотропного сополимера при любом соотношении исходных мономеров. Чередуемость будет преобладать в сополимерах ДМВЭК с винилхлоридом и хлоропреном, а самым нерегулярным сополимером будет система ДМВЭК—бутадиен.

Конечно, предсказание о поведении ДМВЭК в реакциях сополимеризации является приближенным, поскольку сама схема $Q-e$ Алфрея и Прайса имеет полукачественный и эмпирический характер. Однако в последнее время эта схема с успехом применяется многими исследователями для установления соотношения между реакционной способностью (активностью) и строением мономеров.

Полученные значения констант сополимеризации и факторов активности дают основание полагать, что участки сополимера, состоящие из звеньев ДМВЭК, аналогично гомополимерам винилэтинилкарбинолов должны содержать циклическую структуру. Ранее нами было установлено, что полимерное звено винилэтинилкарбинолов образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи [10, 11]. Согласно этому механизму, состав продуктов сополимеризации ДМВЭК с виниловыми мономерами ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) можно представить следующим образом:



Действительно, если растущие радикалы более склонны к присоединению мономерного карбинола, чем виниловых мономеров, то в процессе сополимеризации создаются условия, благоприятствующие обра-

зованию циклических группировок, аналогично тому, как это имеет место при гомополимеризации ДМВЭК.

Для экспериментальной проверки циклического строения полученных сополимеров мы использовали реакции щелочного расщепления и бромирования [11]. Известно, что при нагревании соединений, содержащих $(\text{CH}_2)_2\text{CONC}\equiv\text{C}$ -группы, в присутствии небольшого количества щелочи происходит количественное отщепление ацетона (в виде 2,4-динитрофенилгидразона). Остаточную ненасыщенность, характеризующую степень циклизации, определяли бромированием бромид-броматной смесью ацетилованных звеньев сополимеров ДМВЭК*. Замену гидроксильных групп на ацетатные производили прямым ацелированием с помощью уксусного ангидрида или путем сополимеризации ацетата ДМВЭК с виниловыми мономерами. Следует отметить, что нами специально были определены относительные активности мономеров при сополимеризации ацетата ДМВЭК со СТ ($r_1=1,32\pm 0,13$; $r_2=0,53\pm 0,08$), величины которых оказались довольно близкими к константам сополимеризации системы ДМВЭК-СТ ($r_1=1,66$; $r_2=2,66$). Результаты определения степени циклической сополимеризации для некоторых образцов сополимеров приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8

Определение степени циклической сополимеризации методом щелочного расщепления

Виниловый мономер	Навеска сополимера в г	Содержание звеньев ДМВЭК в сополимере в мол. %	Кол-во полученного 2,4-динитрофенилгидразона ацетона в г	Степень циклических звеньев ДМВЭК в сополимере в %
СТ	1,0	52,61	0,600	102,5
СТ	1,0	42,20	0,450	95,4
АН	1,0	64,57	0,987	114,2
ММА	1,0	36,86	0,386	90,0

Таблица 9

Определение степени циклической сополимеризации методом бромирования

Виниловый мономер	Навеска сополимера в г	Содержание звеньев ацетата ДМВЭК в сополимере в мол. %	Кол-во израсходованного брома в г	Степень циклических звеньев ДМВЭК в сополимере в %
СТ	0,0586	87,70	0,0935	114,6
СТ	0,0645	60,21	0,0758	108,0
СТ	0,0541	28,05	0,0344	110,8
ВА	0,0572	71,10	0,0790	107,7

* Количество брома, присоединенного к продуктам циклической и предполагаемой винильной гомополимеризации неацелированных звеньев ДМВЭК одно и то же [11].

На основании анализов следует, что участки сополимера, состоящие из ДМВЭК, в основном содержат циклические звенья. Однако полученные завышенные результаты (более 100% степени циклизации), если не относить их к погрешностям методов определения, заставляют предполагать наряду с циклизацией также некоторую долю винильной сополимеризации за счет двойной связи ДМВЭК.

Образование циклических звеньев в цепи сополимеров ДМВЭК и виниловых мономеров подтверждается исследованием ИК-спектров. В некоторых очищенных образцах этих сополимеров наряду с полосой поглощения ацетиленовой связи ($2220\text{--}2225\text{ см}^{-1}$) были обнаружены частоты ($1645\text{--}1655\text{ см}^{-1}$), относящиеся к двойной связи циклопентеновых колец [11].

Экспериментальная часть

В реакцию сополимеризации брали свежеперегнанный диметилвинилэтинилкарбинол [11]. Виниловые мономеры: стирол, акрилонитрил, хлористый винилиден, метилметакрилат и винилацетат—очищали по общеизвестным методам. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением из хлороформного раствора метанолом; т. пл. $104\text{--}105^\circ$.

Сополимеризацию проводили обычным путем. В стеклянные ампулы помещали рассчитанную смесь мономеров и перекиси бензоила (0,5 мол. % от смеси мономеров), ампулы охлаждали (-10°), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при 70° . Процесс сополимеризации обрывали глубоким охлаждением и одновременным разбавлением растворителем (метанол, ацетон). Сополимеры, содержащие АН, ХВ и ВА, выделяли осаждением из метанольных растворов водой, а сополимеры ДМВЭК с ММА и СТ—из ацетонового раствора петroleйным эфиром. Для установления степени превращения полученные сополимеры сушили в вакууме при $55\text{--}60^\circ$ до постоянного веса.

Определение температуры размягчения, вязкости и остаточной ненасыщенности сополимеров и их ацетилирование проводили как описано ранее [11].

В ы в о д ы

1. Исследована совместная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола со стиролом, акрилонитрилом, хлористым винилиденом, метилметакрилатом и винилацетатом и определены относительные активности (r_1 и r_2) указанных пар мономеров.

2. Из данных, полученных для изученных систем, подсчитаны удельная активность диметилвинилэтинилкарбинола ($Q = 1,35$) и его полярность ($e = -0,92$).

3. Предсказано возможное поведение диметилвинилэтинилкарбинола при сополимеризации с бутадиеном, изопреном, хлористым винилом и хлоропреном по схеме $Q-e$ Алфрея и Прайса.

4. Найдено, что при всех изученных системах образуются линейно-циклические растворимые сополимеры.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 V 1964

Ս. Գ. Մաջույան և Ն. Մ. Մորլյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIII. Դիմերիլվինիլէթինիկարբինոլի և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի համատեղ պոլիմերացումը ստիրոլի, ալիլանիտրիլի, վինիլիդենքլորիդի, մեթիլմեթակրիլատի և վինիլացետատի հետ:

Համատեղ պոլիմերացման ռեակցիան կատարվել է բոլորում, 70°C -ում, բենզոլի պերօքսիդի ($0,5$ մոլ. $\%$) ներկալությամբ:

Որոշվել է նշված հինգ զուգ մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը r_1 և r_2 , ծուլց է տրված, որ բոլոր ուսումնասիրված սխտեմներում դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլային մոնոմերները:

Հաշված են դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ակտիվության ֆակտորները՝ պոլլարացման ($e = -0,92$) և տեսակարար ակտիվության ($Q = 1,35$) մեծությունները:

Առանց փորձնական ուսումնասիրության Ալֆրեյ-Պրայսի $Q-e$ սխեմայի օգնությամբ գուշակվել է բուտադիենի, իզոպրենի, վինիլքլորիդի և քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերացման ղեկավար դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի հնարավոր վարքագիծը:

Գտնված է, որ բոլոր ուսումնասիրված սխտեմների ղեկավարում առաջնում են զծային—լուծելի սոպոլիմերներ, որոնց կարբինոլային հատվածները վինիլէթինիլկարբինոլների հոմոպոլիմերների նման պարունակում են ցիկլիկ օղակներ: Ստացված սոպոլիմերների ցիկլիկ կառուցվածքը հաստատված է քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франц. пат. 831438, 1937 [С. А. 33, 2764 (1939)].
2. Англ. пат. 497841, 1938 [С. А. 33, 4463 (1939)].
3. H. W. Starkweather, P. O. Bare, A. S. Carter, F. B. Hill, Jr. V. R. Hurka, C. J. Mighton, P. A. Sanderes, H. W. Walker, M. A. Youker, Ind. Eng. Chem. 39, 210 (1947).

4. R. W. Laundrie, M. Feldon, A. L. Podde, Ind. Eng. Chem. **48**, 794 (1954).
5. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, Каучук и резина **5**, 1 (1962).
6. Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, Каучук и резина **7**, 6 (1962).
7. Синтетический каучук. ГХИ, Ленинград, 1957, 717.
8. Патент США 2424182, 1944 [Zbl. **118**, 1627 (1947)].
9. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, Высокомолекулярное соединение **7**, 976 (1961).
10. С. Г. Мацюк, Н. М. Морляк, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 405 (1962).
11. С. Г. Мацюк, Н. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН **16**, 347 (1963); **17**, 319 (1964); Высокомолекулярное соединение **6**, 945 (1964).
12. С. Г. Мацюк, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **16**, 159 (1963).
13. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. ИЛ, Москва, 1953.
14. L. I. Young, J. Polymer. Sci. **54**, 411 (1961).