

УДК 542.952.6:547.442.3*221'13

И. С. Волошановский

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ β -ДИКЕТОНАТЫ — БЕНЗОИЛПЕРОКСИД

Изучены кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами фторированные β -дикетонаты меди (II), марганца (III), железа (III) — бензоилпероксид. Показана существенная зависимость всех кинетических характеристик полимеризации от природы хелата и мономера. Определена концентрация фрагментов инициирующей системы в полимерах, изучена микротаكتичность полимеров. Предложены механизмы инициирования полимеризации, в основе которых лежит образование комплексов хелата с бензоилпероксидом и мономером.

Применение β -дикетонатов в качестве инициаторов радикальной полимеризации изучено достаточно подробно [1], но сравнительно высокие температуры радикалообразования затрудняют проведение этого процесса. Для увеличения скорости термоллиза хелатов используют активирующие донорные добавки, содержащие атомы с неподеленными электронными парами. За счет образования комплексов между добавками и β -дикетонатами удается значительно понизить температуру полимеризации [2]. Оптимальное количество активирующей добавки для различных систем различно — от эквимолекулярных соотношений с β -дикетонатом [3] до значительного избытка [4]. Ранее нами было описано применение в качестве специфической донорной добавки бензоилпероксида (ПБ) [5] и использование инициирующих систем фторированные β -дикетонаты — ПБ в процессах полимеризации [6, 7].

Известно, что пероксиды сами могут каталитически распадаться в присутствии β -дикетонатов, обеспечивая высокие скорости радикалообразования [1]. Нами было показано, что система β -дикетонат — ПБ генерирует радикальные продукты за счет обоих компонентов [8]. В данной работе будут систематизированы особенности инициирующих систем β -дикетонаты — ПБ и установлена зависимость процесса от природы и концентрации хелата, свойств полимеризуемого мономера, условий проведения полимеризации. В качестве объектов исследования выбраны фторсодержащие β -дикетонаты, так как они мало изучены и обладают высокой селективностью к мономеру [9].

Все металлохелаты синтезировали согласно общим методикам [10] и очищали перекристаллизацией и сублимацией. Чистота продуктов, определенная по металлу, составляла 97–98%. Бензоилпероксид очищали двухкратным переосаждением из хлороформа. Чистота ПБ составляла 99%. Очистку мономеров, определение порядка реакции по моно-

меру и величины $K_p/K_0^{1/2}$ проводили согласно [11]. Кинетику полимеризации изучали dilatометрически, молекулярные массы определяли вискозиметрическим методом. Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометре "Bruker AV-250" при рабочей частоте 62.896 МГц в режиме Фурье-преобразователя со стабилизируемой разводкой от ядер ^1H .

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системами трифторацетилацетонат меди (II) — бензоилпероксид ($\text{Cu}(\text{facac})_2$ —ПБ), гексафторацетилацетонат меди (II) — бензоилпероксид ($\text{Cu}(\text{facfac})_2$ —ПБ), трифторацетилацетонат марганца (III) — бензоилпероксид ($\text{Mn}(\text{facac})_3$ —ПБ), гексафторацетилацетонат марганца (III) — бензоилпероксид ($\text{Mn}(\text{facfac})_3$ —ПБ), трифторацетилацетонат железа (III) — бензоилпероксид ($\text{Fe}(\text{facac})_3$ —ПБ) приведены в табл. 1, 2. Полимеризация стирола, инициированная фторсодержащими хелатами меди, марганца и железа при изученных температурах не идет. В случае систем $\text{Cu}(\text{facac})_2$ —ПБ и $\text{Cu}(\text{facfac})_2$ —ПБ увеличение скорости полимеризации пропорционально концентрации ПБ в степени 0.5. Добавки этих хелатов не оказывают влияния на скорость полимеризации и, следовательно, являются инертными добавками. Для систем $\text{Mn}(\text{facac})_3$ —ПБ и $\text{Mn}(\text{facfac})_3$ —ПБ снижение скорости полимеризации происходит значительно интенсивнее убыви концентрации ПБ в степени 0.5. Следовательно не только $\text{Mn}(\text{facac})_3$ является замедлителем полимеризации стирола, как отмечено в литературе [9], но и $\text{Mn}(\text{facfac})_3$ обладает ингибирующим действием. Энергии активации полимеризации для медных и марганцевых хелатов близки к ПБ.

В случае полимеризации стирола, инициированной системой $\text{Fe}(\text{facac})_3$ —ПБ, наблюдается ряд особенностей. В табл. 2 приведены некоторые экспериментальные данные. При постоянной концентрации ПБ наблюдается монотонный рост скорости полимеризации от $1.9 \cdot 10^{-5}$ до $5.0 \cdot 10^{-5}$ (для ПБ $V_{\text{пол}}$

$= 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) и монотонное уменьшение эффективной энергии активации с ростом концентрации хелата от 76 до 45 кДж/моль. При эквимолекулярных соотношениях компонентов в системе или избытке хелата процесс полимеризации стирола останавливается. Так, при соотношениях Fe(facac) $_3$:ПБ = 1:1, 2:1, 4:1, 10:1 предельная глубина полимеризации составляет 37.5 %, 24 %, 13 %, 6 % соответственно. Это может быть связано с исчерпанием компонентов. Но скорость распада ПБ из системы значительно выше, чем Fe(facac) $_3$ [8]. Тогда в системе должен остаться хелат. Но добавки ПБ или Fe(facac) $_3$ при остановке полимеризации не приводят к возобновлению процесса. Вероятно, оставшийся неразложившимся Fe(facac) $_3$ дезактивируется радикальными продуктами.

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированной системами Cu(facac) $_2$ — ПБ, Cu(facac) $_2$ — ПБ, Mn(facac) $_3$ — ПБ, Mn(facac) $_3$ — ПБ, при различных соотношениях компонентов

Хелат: ПБ	$C \cdot 10^2$, моль/л		$V_{пол} \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$		$E_{эфф}$, кДж/моль	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$		$E_{эфф}$, кДж/моль	
	Хелат	ПБ	353 К	343 К		353 К	343 К		
Стирол									
Cu(facac) $_2$ Mn(facac) $_3$									
0 : 1	—	2.50	3.8	1.6	88	—	—	—	
1 : 4	0.50	2.00	3.0	1.4	77	2.0	1.0	69	
1 : 1	1.25	1.25	2.6	1.3	69	1.2	0.5	89	
4 : 1	2.00	0.50	1.6	0.8	68	0.7	0.3	76	
Cu(facac) $_2$ Mn(facac) $_3$									
1 : 4	0.50	2.00	3.5	1.5	86	4.3	1.7	92	
1 : 1	1.25	1.25	2.9	1.2	87	2.1	1.1	70	
4 : 1	2.00	0.50	1.4	0.6	91	0.6	0.3	71	
Метилметакрилат									
Cu(facac) $_2$ Mn(facac) $_3$									
0 : 1	—	2.50	8.1	3.6	76	—	—	—	
1 : 0	2.50	—	0.7	0.3	62	22.1	12.7	52	
1 : 4	0.50	2.00	6.0	2.7	75	16.2	7.4	73	
1 : 1	1.25	1.25	5.0	2.4	69	20.6	11.0	59	
4 : 1	2.00	0.50	3.8	2.0	60	22.1	12.4	54	
Cu(facac) $_2$ Mn(facac) $_3$									
1 : 0	2.50	—	0.7	0.4	57	25.7	13.3	62	
1 : 4	0.50	2.00	6.1	3.4	55	18.4	9.4	63	
1 : 1	1.25	1.25	4.9	2.7	56	23.0	11.8	63	
4 : 1	2.00	0.50	3.4	1.8	59	24.0	13.0	58	

С использованием полученных данных была проведена попытка определить порядок реакции полимеризации по Fe(facac) $_3$ и ПБ или по системе в целом. Во всех случаях графические зависимости $\lg V_{пол} - \lg C$ (где C — концентрации Fe(facac) $_3$, ПБ или Fe(facac) $_3$ + ПБ) дают большой разброс точек. Удалось определить порядок реакции по системе только без изменения соотношения компо-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры полимеризации и молекулярные массы полистиролов, полученных при полимеризации стирола, инициированной системой Fe(facac) $_3$ —ПБ, при различных соотношениях компонентов

Fe (facac) $_3$: ПБ	$C \cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$		$V_{пол} \cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$		$E_{эфф}$, кДж/моль	$M \cdot 10^{-4}$ (323 К)	S^* , % (343 К)
	Fe(facac) $_3$	ПБ	323 К	343 К			
0 : 1	0	1.00	1.8	10.7	81	23.6	—
1 : 10	0.10	1.00	1.9	10.0	76	23.0	—
1 : 4	0.25	1.00	2.4	11.0	70	15.8	—
1 : 2	0.50	1.00	2.9	12.4	67	6.4	—
1 : 1	1.00	1.00	3.7	12.8	57	4.1	37.5
2 : 1	2.00	1.00	5.0	13.1	45	2.5	24.0

* Здесь и в табл. 3 S — глубина остановки полимеризации.

нентов, так как при изменении соотношения, возможно, проходит изменение механизма инициирования. Интересно, что отмеченное в табл. 2 значительное изменение энергии активации отсутствует в экспериментальных данных, использованных для определения порядка при фиксированном соотношении компонентов. При соотношении Fe(facac) $_3$:ПБ, равном 2:1, порядок по системе равен 0.57 и 0.47 при 323 и 343 К соответственно, а при соотношении 1:4 порядок равен 0.35 и 0.43 соответственно для тех же температур. Таким образом, определение порядка по компонентам системы в принципе невозможно. Для оценки участия мономера в процессах инициирования определен порядок по мономеру. Для соотношения компонентов 4:1 и 1:4 порядок по стиролу равен 1.5 и 1.1 соответственно. Следовательно, в обоих случаях мономер принимает участие в процессах инициирования, образуя комплексы с хелатом. Однако при избытке ПБ идет конкуренция в образовании комплексов хелата с мономером или ПБ. Предпочтительнее образование комплекса хелат — ПБ, что приводит к уменьшению порядка по мономеру. На основании данных табл. 2 построением графической зависимости $(1/P) - f(V_{пол}/[M]^2)$ вычислена величина $K_p/K_0^{1/2}$ при 323 К. Рассчитанное $K_p/K_0^{1/2} = 0.79 \cdot 10^{-2}$ значительно меньше полученного в присутствии обычных радикальных инициаторов — $1.63 \cdot 10^{-2}$. Уменьшение $K_p/K_0^{1/2}$ было отмечено в литературе при полимеризации виниловых мономеров, инициированных β -дикетонатами [12, 13]. Вероятно, это происходит за счет уменьшения K_p . Известно, что в процессах полимеризации радикалы роста образуют комплексы с компонентами системы (мономерами, растворителями, добавками). При этом радикалы роста могут выступать как акцепторы и как доноры электрона, а закомплексованные радикалы роста неактивны в процессах полимери-

зации [14, 15]. При наличии в системе хелата он будет предпочтительнее других компонентов вступать в комплексообразование с радикалами роста, и такие комплексы, по мнению многих авторов [1], являются причиной отравления катализаторов. В нашем случае это и будет причиной потери активности хелата. Такие комплексы будут образовываться предпочтительнее, если радикалы являются донорами, так как хелат — всегда акцептор. Среди мономеров донорными свойствами обладают стирол ($e = -0.8$) и винилацетат (ВА) ($e = -0.22$), а радикалы метилметакрилата (ММА) — акцепторы электрона ($e = +0.4$). Следовательно, для стирола и ВА образование комплексов между радикалами роста и $Fe(facac)_3$ будет вполне вероятным, а для ММА такой процесс затруднен.

Изучена полимеризация ВА, инициированная системой $Fe(facac)_3$ — ПБ. Результаты представлены в табл. 3. Как и в случае стирола, полимеризация ВА, инициированная чистым $Fe(facac)_3$, не идет. Для систем $Fe(facac)_3$ — ПБ наблюдается монотонный рост скорости полимеризации с ростом концентрации хелата в системе, а эффективные значения энергии активации меняются мало. Общим для стирола и ВА является также остановка полимеризации. Но если для стирола остановка проходила только в системах с избытком хелата или при эквимолекулярных соотношениях $Fe(facac)_3$:ПБ, то для ВА этот процесс протекает и при избытке ПБ (соотношение 1:4). При этом глубины полимеризации, при которых процесс останавливается, значительно меньше (см. табл. 2, 3).

Изучена полимеризация ММА, инициированная системами $Cu(facac)_2$ — ПБ, $Cu(facac)_2$ — ПБ, $Mn(facac)_3$ — ПБ, $Mn(facac)_3$ — ПБ, $Fe(facac)_3$ — ПБ (см. табл. 1, 3). Для этого мономера, в отличие от стирола, все перечисленные хелаты в чистом виде являются инициаторами полимеризации. Иницирование системами $Cu(facac)_2$ — ПБ и $Cu(facac)_2$ — ПБ не дает высоких скоростей полимеризации. Введение хелата в систему мало влияет на скорость полимеризации. Хелаты марганца являются активными инициаторами полимеризации ММА, значительно превосходящими ПБ, а низкие значения энергии активации позволяют эффективно использовать их в полимеризации при пониженных температурах. При иницировании смесями хелаты марганца — ПБ скорость полимеризации может быть оценена, исходя из аддитивности иницирующего действия хелата и ПБ.

Полимеризация ММА, инициированная системой $Fe(facac)_3$ —ПБ, изучена по тем же параметрам, что и для стирола. Определены порядки реакции полимеризации по хелату и ПБ в отдельности и по иницирующей системе. В случае стирола возможно было определение порядка полимеризации только по иницирующей системе. В отличие от стирола чистый $Fe(facac)_3$ является активным инициатором полимеризации ММА, с низкой энергией активации

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации винилацетата и метилметакрилата, инициированной системой $Fe(facac)_3$ — ПБ, при различных соотношениях компонентов

$Fe(facac)_3$ ПБ	$C \cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$		$V_{пол} \cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$		$E_{эфф}$ кДж /моль	S , %
	$Fe(facac)_3$	ПБ	323 К	333 К		
Винилацетат						
0 : 1	0	1.0	3.0	8.3	90	—
1 : 10	0.10	1.0	1.7	4.4	87	—
1 : 4	0.25	1.0	1.8	5.5	89	14.0
1 : 2	0.50	1.0	2.3	6.1	85	12.0
1 : 1	1.00	1.0	2.7	7.0	85	5.5
2 : 1	2.00	1.0	3.6	8.6	78	4.0
Метилметакрилат						
1 : 0	0.25	0	3.0	8.4	47	
0 : 1	0	0.10	4.1	18.9	70	
1 : 10	0.010	0.10	3.5	17.0	72	
1 : 4	0.025	0.10	4.2	19.2	70	
1 : 2	0.050	0.10	3.8	17.4	70	
1 : 1	0.100	0.10	4.1	18.0	68	
2 : 0	0.200	0.10	4.0	19.9	73	
2.5 : 1	0.250	0.10	4.2	18.5	68	

(47 кДж/моль). Порядки реакции полимеризации ММА по ПБ и $Fe(facac)_3$ равны 0.4 и 0.03 соответственно и не зависят от температуры процесса. Порядки по иницирующей системе при соотношениях 1:2 и 4:1 равны 0.4 для обоих соотношений. Так как оба компонента системы $Fe(facac)_3$ и ПБ являются активными инициаторами полимеризации ММА, то для их смесей следовало ожидать аддитивности их действия либо роста иницирующей активности, как это было для стирола и ВА. Но оказалось (табл. 3), что при всех концентрациях хелата и постоянной концентрации ПБ скорость полимеризации и энергия активации процесса остаются практически постоянными. Порядок реакции полимеризации ММА по мономеру при соотношениях компонентов 4:1 и 1:4 равен 1.45 и 1.35 соответственно. Следовательно, в отличие от стирола, соотношение компонентов мало влияет на величину порядка. Таким образом, в случае полимеризации ММА, инициированной системой $Fe(facac)_3$ —ПБ, только высокие порядки по мономеру отличают этот процесс от закономерностей для обычных радикальных инициаторов.

Для полимеров стирола и ММА, полученных при иницировании системой $Fe(facac)_3$ —ПБ, методом спектроскопии ЯМР ^{13}C изучена микроструктура и определены концевые группы в полимерах (табл. 4). В изученных спектрах полистиролов отсутствуют трифторацетилацетонатные фрагменты, что свидетельствует об отсутствии иницирова-

Таблица 4

Содержание бензоильных фрагментов в полистиролах и полиметилметакрилатах (% (отн.)), полученных при различных соотношениях компонентов иницирующей системы (моль·л⁻¹)^{*}

Полимер	0 : 1	1 : 4	1 : 1	4 : 1	1 : 0
	[ПБ] - 0.025	[Fe(facac) ₃] - 0.025			
		[ПБ] - 0.100	[ПБ] - 0.025	[ПБ] - 0.0062	
Полистирол	0.19	0.47	0.49	0.53	—
ПММА	0.8	0.48	0.41	—	0

* T = 343 К.

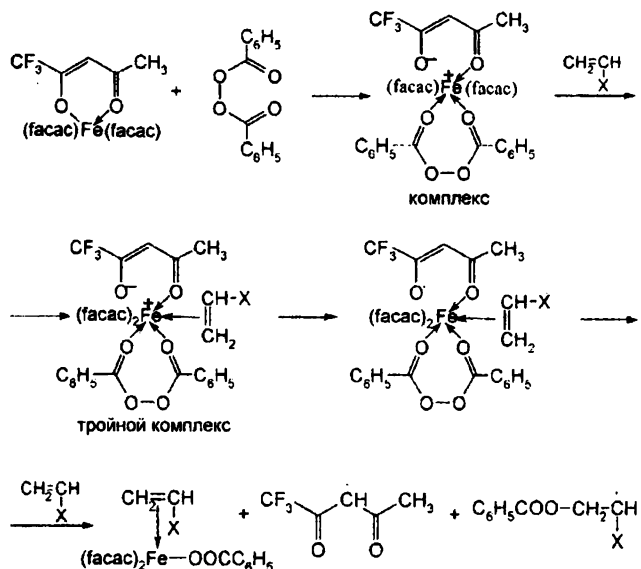
ния этими радикалами. Как показано выше, Mn(facac)₃ и Mn(facac)₃ не только не иницируют полимеризацию стирола, но и замедляют процесс при наличии инициатора ПБ. Это связано с неблагоприятным полярным фактором стирола [9]. В нашем случае facac⁻ образует трифторацетилацетон и участвует в обрыве полимерных цепей, что приводит к значительному понижению молекулярной массы полистиролов (см. табл. 3).

В ЯМР-спектрах полистиролов, иницированных системой Fe(facac)₃—ПБ, присутствуют бензоильные группы, причем, чем больше концентрация хелата в системе, тем больше бензоильных фрагментов в полимере, что связано с увеличением скорости термоллиза ПБ в присутствии Fe(facac)₃ [8]. Все образцы полистирола имеют блочный характер с преобладанием синдиотактических участков. Значения средних длин мезо- <n_m> и рацемических <n_r> участков цепи показывают, что наличие в системе хелата приводит к понижению микроблочности. Это свидетельствует о комплексно-радикальном механизме полимеризации.

В полиметилметакрилате (ПММА) при иницировании чистым Fe(facac)₃ не обнаружено трифторацетилацетонных фрагментов. Единственной причиной этого могут быть высокие молекулярные массы и изменение механизма обрыва полимерных цепей для ММА, что приводит к низкой концентрации концевых групп, а точность метода определения (0.02 % (отн.)) не позволяет их обнаружить. ПММА, полученные при иницировании индивидуальными Fe(facac)₃ и ПБ, обладают практически одинаковой микротактичностью. В случае смесей (соотношения 1:4 и 1:1) происходит сдвиг процесса в сторону изотактичности. Об этом свидетельствуют увеличение содержания триад tt и уменьшение содержания триад tg, а также соответствующие изменения статистических параметров.

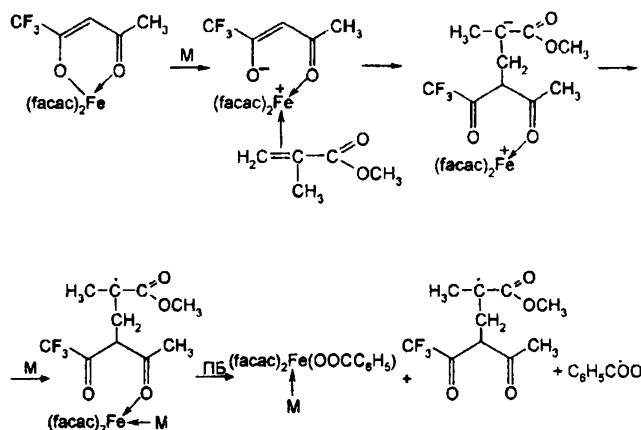
Учитывая специфические особенности полимеризации стирола и ВА, приведенные выше,

можно предложить схему иницирования для этих мономеров:



Стирол и винилацетат, обладая электронодонорными свойствами, не способны активно присоединиться по O⁻, который образуется при гетеролизе связи Fe—O. При разрушении тройного комплекса образуется смешаннолигандный комплекс, в котором железо остается трехвалентным. Этот комплекс, вероятно, может катализировать распад еще одной или двух молекул ПБ, о чем говорят более высокие скорости распада ПБ по сравнению с Fe(facac)₃ [8]. Из двух образованных радикалов один растущий с фрагментом бензоила будет иницировать полимеризацию, а второй (асac⁻) образует трифторацетилацетон и участвует в обрыве полимерных цепей.

В случае ММА процесс иницирования может быть описан так:



Известно, что β-дикетонаты являются кислотами Льюиса, но для них характерна низкая константа равновесия аддуктообразования и теплота процесса [16]. ММА, являясь органическим основанием Лью-

иса, образует с β -дикетонатами прочные внутрисферные или внешнесферные комплексы. Причем комплексообразование идет в основном не за счет двойной связи, а за счет функциональных групп, содержащих гетероатом с неподеленной электронной парой. Поэтому первой стадией является образование комплекса между хелатом и мономером. При этом весь хелат перейдет в комплекс. Далее в закомплексованном хелате, при наличии сильноакцепторной группы CF_3 проходит гетеролиз связи $\text{Fe}-\text{O}$ и образуется биполярный ион [9]. Затем MMA из-за высокой электроакцепторной способности присоединяется к аниону по ионному механизму, а вторая молекула MMA входит в состав комплекса. Одноэлектронный перенос приводит к образованию радикала. Далее этот nV -комплекс образует тройной комплекс с ПБ типа $nVл$ [17], где донором является ПБ. При разложении тройного комплекса образуются конечные продукты: смешаннолигандный комплекс Fe (III), растущий радикал и радикал ПБ, которые могут инициировать полимеризацию. Аддитивное инициирующее действие хелата и ПБ в смесях при такой схеме не реализуется. В отличие от стирола в процессе полимеризации акцепторные радикалы роста MMA не будут комплексоваться с хелатом, усложняя кинетическую картину процесса.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетичні параметри полімеризації вінілових мономерів, ініційованої системами фторованих β -дикетонати міді (II), марганцю (III), заліза (III) — бензоїлпероксид. Показано суттєву залежність усіх кінетичних характеристик полімеризації від природи хелату та мономеру. Визначено концентрацію фрагментів ініціюючої системи у полімерах, вивчено мікротактичність полімерів. Запропоновано механізми ініціювання полімеризації, в основі яких лежить утворення комплексів хелату з бензоїлпероксидом та мономером.

SUMMARY. Kinetic parameters of polymerization of vinyl monomers, initiated by systems fluorinated β -diketonates of copper

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 28.09.98

УДК 532.135;541.182.644;678.664

А. В. Мищенко, Н. И. Костыря, Т. А. Антоненко

СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ЗАСТУДНЕВАНИИ

Исследованы одноуровневая и двухуровневая модели структуры загусток, получаемых на основе полиуретанового загустителя, синтезированного на базе этандиолпропандиол-1,2-блоксополимера. Показано, что одноуровневая модель более адекватна действительности. На базе одноуровневой модели структуры гелей предложена модель реологического поведения. С теоретической точки зрения показана возможность влияния на форму реологических кривых путем ослабления силы донорно-акцепторного взаимодействия между уретановыми группами.

Главной проблемой на пути изучения изменений свойств гелей, получаемых при застудневании

(II), manganese (III), iron (III) — benzoylperoxide are studied. Considerable dependence of all the kinetic characteristics of polymerization on the nature of chelate and monomer is shown. Concentration of fragments of the initiating system in polymers is determined, microtacticity of polymers is studied. Mechanisms of initiation of polymerization, formation of complexes of chelate with benzoylperoxide and monomer being its basis, are suggested.

1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. - Киев: Наука, 1983.
2. Коршак В. В., Бевза Т. И., Долгопосок В. А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1969. -11, № 11. -С. 794—796.
3. Куюји К. // Makromol. Chem. -1971. -150. -P. 188—193.
4. Bamford C. H., Ferrar A. N. // Proc. Roy. Soc. Lond. -1971. -321A, № 1547. -P. 425—443.
5. Волошановский И. С., Мазуренко Г. А., Краснова Е. А. // Журн. общей химии. -1989. -59, вып. 4. -С. 755—758.
6. Voloshanovsky I. S., Saeid A. M. // Ukrainian polymer J. -1994. -3, № 1-4. -P. 55—65.
7. Волошановский И. С., Мазуренко Г. А., Рюхин Ю. А., Краснова Е. А. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 1. -С. 92—95.
8. Волошановский И. С., Абдалла Мохамед Саид, Ревенко Л. В. и др. // Металлоорганич. химия. -1991. -№ 4. -С. 916—919.
9. Бемфорд К. // Сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. -М.: Мир, 1977. -С. 67—135.
10. Пашкевич К. И., Солоутин В. И., Постовский И. П. // Успехи химии. -1981. -50, № 2. -С. 325—354.
11. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. -Киев: Высш. шк., 1987.
12. Bamford C. H., Lind D. J. // Chem. a. Ind. -1965. -№ 38. -P. 1627—1629.
13. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дувакина Н. И., Андреева Е. Д. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1969. -11, № 11. -С. 844—846.
14. Henrici-Olive, Olive S. // Makromol. Chem. -1963. -Bd. 68. -S. 219—222.
15. Henrici-Olive, Olive S. // Ztschr. Phys. Chem. -1966. -Bd. 48, № 1. -S. 35—50.
16. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. -М.: Химия, 1987.
17. Гарновский А. Д., Батыр Д. Г., Осипов О. А. и др. // Координационная химия. -1976. -2, вып. 5. -С. 614—621.

растворов полимеров путем использования различных систем растворителей, является необходимость

© А. В. Мищенко, Н. И. Костыря, Т. А. Антоненко, 2000