

Срединные макрорадикалы и их влияние на прочность ориентированных полимеров

© Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: engel.tomashevskii@mail.ioffe.ru

Методом ДЭЯР исследованы макрорадикалы, образовавшиеся в результате отщепления атомов водорода в аморфно-кристаллических полимерах. Проведен анализ спектров ДЭЯР ^1H , определены константы сверхтонкого взаимодействия для ближайших и удаленных протонов и установлено конформационное строение радикалов в полиэтилене, полипропилене и поликапроамиде. Зарегистрированы спектры ДЭЯР и ЭПР при растягивающем нагружении волокон. Обнаружено возникновение торсионной деформации в радикалах неплоского строения. Приведены результаты механических испытаний облученных ориентированных полимеров, характеризующих влияние ослабления β -связей в радикалах на макроскопическую прочность.

В кинетике механического разрушения полимеров особая роль принадлежит макрорадикалам срединного типа. При механических воздействиях вслед за разрывом макромолекул в полимерах возникают макрорадикалы со свободной валентностью в середине цепи. Образование таких радикалов, имеющих пониженную энергию активации распада (≈ 30 kcal/mol), может ускорять процесс молекулярного разрушения, придавать ему цепной характер и приводить к образованию субмикроскопических разрывов сплошности [1,2].

Для изучения влияния ослабления связей в макрорадикалах на прочность полимеров в лаборатории академика С.Н. Журкова были проведены опыты с ориентированными волокнами, в которых предварительно создавались облучением срединные радикалы в достаточно больших концентрациях [3–5]. Полученные результаты выявили необходимость детального изучения конформационного строения и напряженного состояния макрорадикалов в полимерах с разной исходной структурой. Для этого нами использовался метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), обладающий высокой разрешающей способностью. Была отработана соответствующая методика [6] и осуществлены регистрация и анализ спектров ДЭЯР облученных образцов синтетических аморфно-кристаллических полимеров [7–13] и нитей натурального шелка [14].

1. Спектры ДЭЯР

Спектры ДЭЯР записывались на лабораторном ДЭЯР-спектрометре Q-диапазона [6] в интервале радиочастот 45–120 МГц в условиях фиксированной настройки на одну из компонент сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР при насыщающем уровне мощности, поступающей в объемный резонатор. Аппаратура позволяла осуществлять механическое нагружение ориентированных образцов в резонаторе спектрометра. Срединные макрорадикалы создавались отщеплением атомов водорода

в результате рентгеновского облучения. Дозы облучения не превышали 20–50 кДж/кг.

В качестве основных объектов исследования были взяты полиэтилен (ПЭ) высокой плотности, изотактический полипропилен (ПП) и поликапроамид (ПКА). Макромолекулы в ПЭ и ПКА имеют структуру плоских

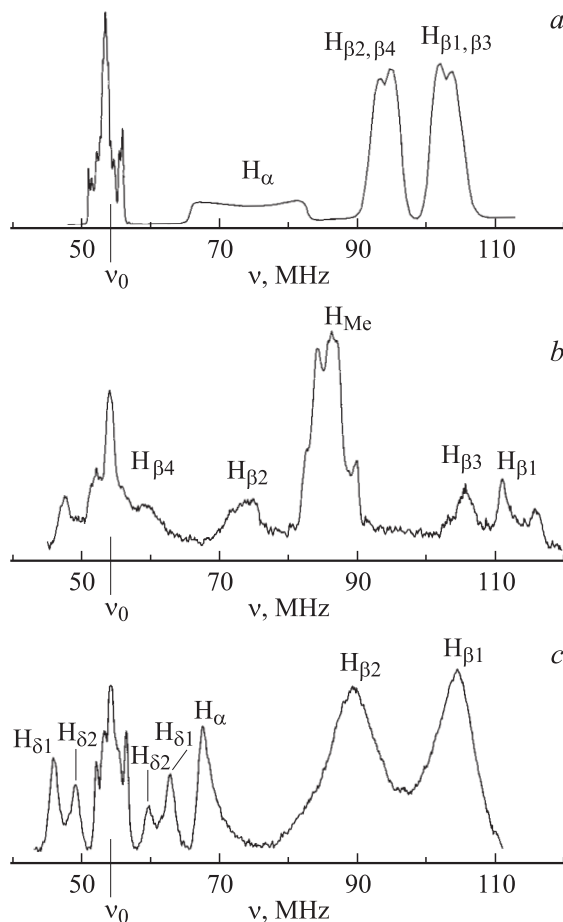


Рис. 1. Спектры ДЭЯР срединных макрорадикалов в облученных образцах одноосной ПЭ (а), ПП (б) и двuosной ПКА (с) ориентаций. Условия регистрации: $L \perp H$, $T = 170$ К.

транс-зигзагов, в ПП — структуру спирали типа 3₁. Вследствие отщепления атомов водорода в ПЭ, ПП и ПКА образуются радикалы [15,16].



На рис. 1 показаны спектры ДЭЯР ^1H этих срединных радикалов, записанные при расположении ориентированных образцов поперек магнитного поля. В спектрах наблюдается поглощение в области свободного протонного резонанса $\nu_0 = 54 \text{ MHz}$ и выделяется ряд полос, распределенных по частотной шкале и принадлежащих протонам, находящимся в различных положениях по отношению к неспаренному электрону радикала. Лучшее разрешение имеют спектры ДЭЯР, регистрируемые при расположении оси ориентации образцов L вдоль магнитного поля H спектрометра. На рис. 2 и 3 показаны участки спектров ДЭЯР для ближайших (α и β) и удаленных (γ и δ) протонов срединных радикалов в ПЭ и ПКА. Хорошее разрешение спектров ориентированных образцов позволило определить изотропные A , a и анизотропные B компоненты сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Значения констант СТВ, измеренных при температуре $\sim 100 \text{ K}$, приведены в таблице.

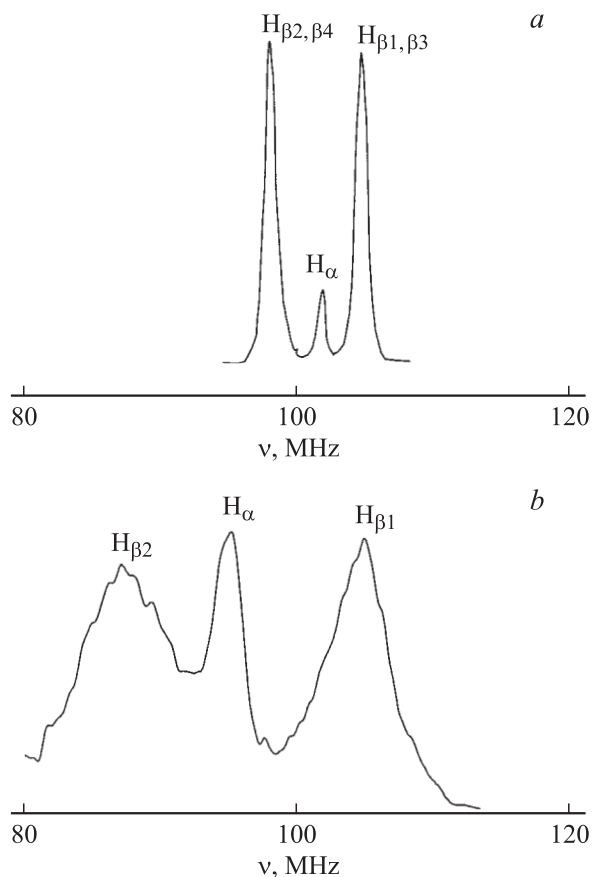


Рис. 2. Спектры ДЭЯР ближайших протонов в радикалах ПЭ (а) и ПКА (б). Условия регистрации: $L \parallel H$; $T = 170 \text{ K}$.

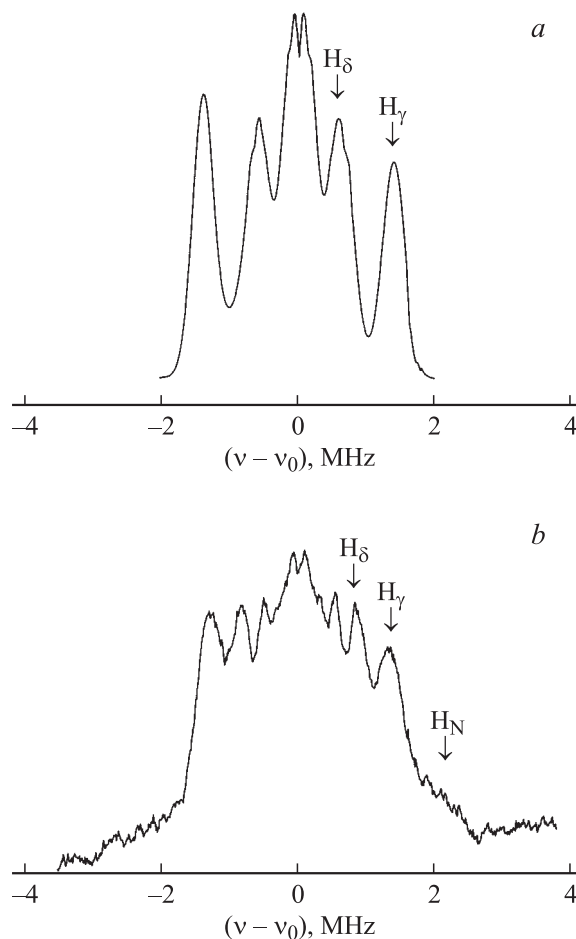


Рис. 3. Спектры ДЭЯР удаленных протонов в радикалах ПЭ (а) и ПКА (б) при $L \parallel H$.

2. Stereokonfiguratsiya makroradikalov

2.1. Ориентация радикалов. Угловое положение радикального центра $-\dot{\text{C}}_\alpha-$ относительно оси ориентационной вытяжки было определено по спектрам ДЭЯР α -протонов в ПЭ и ПКА и по спектру протонов α -метильной группы в ПП. Ориентацию центра $-\dot{\text{C}}_\alpha\text{H}_\alpha-$ в ПЭ и ПКА характеризует угол α_L между осью вытяжки полимера L и главной осью z тензора анизотропного СТВ α -протона. Ось z направлена перпендикулярно связи $\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha$ (ось x) и $2p$ -орбитали неспаренного электрона (ось y). Из экспериментальных данных следует, что радикалы в ПЭ хорошо ориентированы вдоль оси вытяжки полимера и угол α_L мал, тогда как в ПКА имеет место явное отклонение оси z от оси L и угол α_L достигает $12-17^\circ$.

В случае ПП об ориентации радикалов можно судить по углу $\alpha_L(\text{Me})$ между главной осью тензора анизотропного СТВ протонов вращающейся метильной группы, расположенной параллельно линии $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{Me}}$, и осью вытяжки полимера. Определенная по спектру

Значения констант СТВ в макрорадикалах ПЭ [8,9], ПП [12] и ПКА [11] при 100 К

| Атом в радикале | Значение констант СТВ, МГц | Конформационный угол |
|--|---|-------------------------------------|
| $-\text{CH}_{\delta 3}\text{H}_{\delta 4}-\text{CH}_{\gamma 3}\text{H}_{\gamma 4}-\text{CH}_{\beta 3}\text{H}_{\beta 4}-\dot{\text{C}}\text{H}_{\alpha}-\text{CH}_{\beta 1}\text{H}_{\beta 2}-\text{CH}_{\gamma 1}\text{H}_{\gamma 2}-\text{CH}_{\delta 1}\text{CH}_{\delta 2}-$ | | |
| H_{α} | $A_{\alpha} = -60$ $B_{\alpha}(x, y, z) = +30, +6, -36$ | |
| $\text{H}_{\beta 1}, \text{H}_{\beta 3}$ $\text{H}_{\beta 2}, \text{H}_{\beta 4}$ | $a_{\beta 1} = a_{\beta 3} = 103.3$ $a_{\beta 2} = a_{\beta 4} = 84.7$ | $\varphi_1 = \varphi_2 = 4^{\circ}$ |
| $\text{H}_{\gamma 1, 2, 3, 4}$ | $a_{\gamma} = -1.9$ $B_{\gamma}(x, y, z) = +6.4, -3.2, -3.2$ | |
| $\text{H}_{\delta 1, 2, 3, 4}$ | $a_{\delta} = 0$ $B_{\delta}(x, y, z) = +1.8, -0.9, -0.9$ | |
| $-\text{CH}_{\beta 1}\text{H}_{\beta 2}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_{\beta 3}\text{H}_{\beta 4}-$ | | |
| $\text{H}_{\text{Me} \alpha}$ | $a_{\text{H}(\text{Me})} = 59.6, 62.4$ $B_{\text{Me}}(x, y, z) = +7, -3.5, -3.5$ | |
| $\text{H}_{\beta 1}(\text{T})$ $\text{H}_{\beta 2}(\text{T})$ | $a_{\beta 1}(\text{T}) = 118.6$ $a_{\beta 2}(\text{T}) = 41$ | $\varphi_{\text{T}} = 22^{\circ}$ |
| $\text{H}_{\beta 3}(\Gamma)$ $\text{H}_{\beta 4}(\Gamma)$ | $a_{\beta 3}(\Gamma) = 106$ $a_{\beta 4}(\Gamma) = 14.5$ | $\varphi_{\Gamma} = 144^{\circ}$ |
| $-\text{CH}_{\delta 1}\text{H}_{\delta 2}-\text{CO}-\text{NH}_{\text{N}}-\dot{\text{C}}\text{H}_{\alpha}-\text{CH}_{\beta 1}\text{H}_{\beta 2}-\text{CH}_{\gamma 1}\text{H}_{\gamma 2}-$ | | |
| H_{α} | $A_{\alpha} = -52.5$ $B_{\alpha}(x, y, z) = +28.5, +3.8, -32.3$ | |
| $\text{H}_{\beta 1}, \text{H}_{\beta 2}$ | $a_{\beta 1} = 101$ $a_{\beta 2} = 0.64$ | $\varphi_{\beta} = 11^{\circ}$ |
| $\text{H}_{\delta 1}, \text{H}_{\delta 2}$ | $a_{\delta 1} = -17.6$ $a_{\delta 2} = -10.8$ | $\varphi_{\delta} = 10^{\circ}$ |
| $\text{H}_{\gamma 1, 2}$ | $A_{\gamma} = -1.9$ $B_{\gamma}(x, y, z) = +6.2, -3.1, -3.1$ | |
| H_{N} | $A_{\text{HN}}^* = -5.4$ $B_{\text{HN}}^*(x, y, z) = +8.6, -4.3, -4.3$ | |

* Значения этих констант оценены по данным работы [17].

ДЭЯР для радикала в кристаллите ПП величина угла $\alpha_L(\text{Me}) = 67-70^{\circ}$, что на $7-10^{\circ}$ превышает значение, отвечающее идеальной ориентации макрорадикала в спиральной структуре ПП.

2.2. Конформация радикалов. Конформационное строение радикалов оценивалось по уравнению Мак Коннелла-Геллера [18] для сверхтонких расщеплений на β -протонах в форме зависимости СТВ от угла φ внутреннего вращения по связи $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$, характеризующего отклонение от идеальной транс-конформации,

$$a_{\beta 1, \beta 2} = A_{\beta} \cos^2(32^{\circ} \pm \varphi).$$

Тепловой динамикой радикалов и возможностью влияния на СТВ других видов угловой деформации пренебрегалось. Значения углов внутреннего вращения для исследованных радикалов приведены в таблице. Сопоставление конформаций срединных макрорадикалов с конформациями „родительских“ макромолекул показывает следующее.

Конформация срединного радикала ПЭ мало отличается от идеальной транс-конформации, углы внутреннего вращения по связям $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ увеличены лишь на 4° .

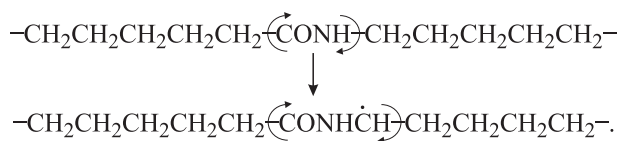
Конформация срединного радикала в ПКА заметно отличается от конформации транс-зигзага. Угол внутреннего вращения по связи $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ составляет 10° . Особенностью строения радикала в ПКА является магнитная неэквивалентность протонов метиленовой группы, расположенной за карбонильной группой радикала. Угол внутреннего вращения по связи $\text{C}_{\gamma}(\text{O})-\text{C}_{\delta}$ составил примерно ту же величину, что и угол поворота по связи $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$.

Наиболее значительными оказались конформационные изменения в радикалах изотактического ПП. Здесь углы внутреннего вращения по $-\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ -связям отличаются на 20° от углов внутреннего вращения в спиральных макромолекулах ПП, имеющих транс ($\varphi_{\text{T}} = 0^{\circ}$)- и гош ($\varphi_{\text{T}} = 120^{\circ}$)-участки [19]. В облученном ПП обнаружены, кроме того, радикалы, СТВ в которых удовлетворяет такой конформации, где обе β -метиленовые группы находятся в гош-конформациях. Образование

этих радикалов могло иметь место в нерегулярных областях полимера и обусловлено фрагментами макромолекул, конфигурации которых отличаются от спирали типа 3₁.

Причиной конформационных изменений углеродного скелета в макрорадикалах является изменение локальной геометрии, вызванное отрывом атома водорода. При отщеплении атома водорода и образовании срединного радикала вместо тетрагональной возникает плоская тригональная структура. В результате происходит увеличение валентного угла $C-C-C$ (от 112 до 120°), а атом водорода H_α или боковая группа CH_3 смещается из первоначального положения в плоскость радикального центра $C_\beta C_\alpha C_\beta$. При образовании радикалов в ПЭ и ПКА основной причиной конформационного изменения, по нашему мнению, является увеличение валентного угла, что должно было привести к изгибу углеродного остова полимерной цепи. В твердом полимере такой изгиб невозможен, поэтому возникновение более легкой торсионной деформации в макрорадикале можно рассматривать как компенсацию нереализованного изгиба. В радикалах изотактического ПП наряду с увеличением валентного угла существенное значение приобретает смещение α -метильной группы. Конформационные углы здесь изменяются на довольно значительную величину, и есть основания полагать, что возникает внеплоскостная деформация радикального центра.

В полиамидном макрорадикале зафиксировано отклонение от идеальной транс-конфигурации как с углеродной стороны от атома C_α , так и со стороны, расположенной за амидной группой. Отклонение от плоского строения „заамидной“ части макрорадикала, по нашему мнению, характеризует собственное конформационное строение макромолекулы ПКА. Углу вращения φ_δ по связи $C_\gamma(O)-C_\delta$ должен соответствовать угол поворота $\varphi_N = -\varphi_\delta$ по связи $N-C_\alpha$ с другой стороны от амидной группы. В результате плоскость амидной группы оказывается повернутой относительно плоскости метиленовых групп полиамидной цепи. При образовании срединного радикала место поворота смещается от связи $N_\beta-C_\alpha$ к связи $C_\alpha-C_\beta$



3. Деформации макрорадикалов

Стереоконфигурации макрорадикалов определяют в известной мере характер напряженного состояния радикалов в нагруженных полимерах. Механические деформации радикалов можно оценить по изменению сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР и ДЭЯР. При продольном нагружении макрорадикалов следовало

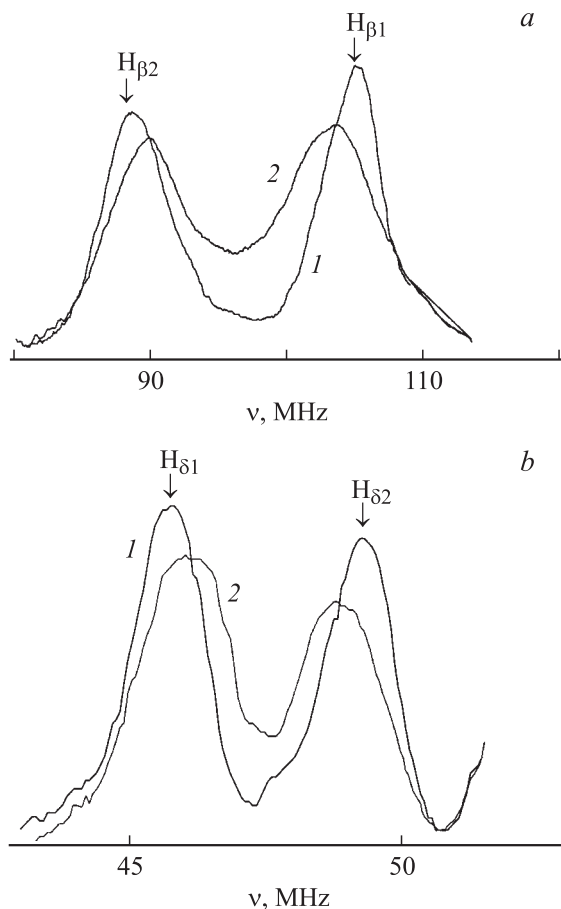


Рис. 4. Влияние одноосного нагружения волокон ПКА на спектры ДЭЯР протонов β -метиленовых (а) и δ -метиленовых (б) групп. σ , МПа: 1 — 0, 2 — 400.

ожидать прежде всего изменения констант изотропного СТВ с протонами β -метиленовых групп

$$a_{\beta 1, \beta 2} = A_\beta(\Delta r, \Delta \alpha) \cos^2[\Theta_{1,2}(\Delta \varphi)],$$

вызванного деформацией валентных связей Δr и углов $\Delta \alpha$ в радикальном центре $C_\beta C_\alpha C_\beta$ и торсионной деформацией $\Delta \varphi$.

В работе [20] было исследовано влияние одноосного упругого растяжения на спектр ЭПР срединных радикалов $-CH_2\dot{C}HCH_2-$ в особо прочных моноволокнах ПЭ. Волокна, приготовленные методом формования высокомолекулярного полимера из слабо концентрированного раствора с последующей 150-кратной вытяжкой, имели прочность на разрыв до 5 ГПа и модуль упругости около 220 ГПа. Облученные при 77 К моноволокна нагружались непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра при низкой температуре. Установлено, что под действием напряжений, превышающих 1 ГПа, наблюдается уменьшение протяженности спектра ЭПР из-за ослабления СТВ с протонами β -метиленовых групп в радикале. Относительное уменьшение среднего значения констант изотропного СТВ с β -протонами оказалось небольшим и

составило

$$(\Delta a_{\beta}/a_{\beta})(1/\Delta\sigma) = -5 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа.}$$

Для оценки деформаций радикалов в полимерах с обычной прочностью был применен метод ДЭЯР. Из-за уменьшения чувствительности ДЭЯР по сравнению с методом ЭПР мы не имели возможности повторить опыты с особо прочными моноволокнами ПЭ. Для проведения экспериментов были взяты ориентированные образцы ПКА и ПП. Облученные образцы нагружались в резонаторе ДЭЯР-спектрометра при комнатной температуре, после чего проводилось охлаждение резонатора с образцом до температуры -100°C и регистрировался спектр ДЭЯР нагруженного полимера.

Сопоставление спектров ДЭЯР свободного и нагруженного образцов ПКА показало, что действие нагрузки приводит к сближению линий ДЭЯР протонов двух метиленовых групп: протонов β -метиленовой группы, расположенной рядом с радикальным центром на атоме C_{α} , и протонов δ -метиленовой группы, расположенной за карбонильной группой радикала (рис. 4). Сближение линий обусловлено уменьшением конформационных углов φ_{β} и φ_{δ} . Величина обратимого упругого эффекта оказалась примерно одинаковой для β - и δ -протонов

$$\Delta\varphi_{\beta}/\Delta\sigma = \Delta\varphi_{\delta}/\Delta\sigma = -2^{\circ}/\text{ГПа.}$$

Полученный результат означает, что в ПКА с α -кристаллической структурой при продольном нагружении возникает торсионная деформация макрорадикалов и полиамидных цепей, приводящая к их распрямлению.

Наблюдаемое увеличение интенсивности резонансного поглощения в области между парами линий связано с изменением конформационного набора и возникновением более распрямленных фрагментов макрорадикалов.

Сравнение спектров ДЭЯР макрорадикалов в нагруженных и свободных образцах ПП выявило следующие особенности. Положение полос двойного резонанса β -протонов для транс-участка макрорадикала практически не изменилось. В то же время наблюдалось отчетливое смещение в сторону низких частот высокочастотной линии ДЭЯР β -протона $\text{H}_{\beta 3}$, расположенного в гош-фрагменте радикала. Это смещение можно интерпретировать как следствие изменения конформационного угла φ_{Γ} . Относительное изменение этого угла составило $\Delta\varphi_{\Gamma}/\Delta\sigma = -3.5^{\circ}/\text{ГПа}$.

Кроме того, наблюдался небольшой сдвиг высокочастотного склона полосы ДЭЯР α -метиленовой группы к ее центру. Вероятной причиной этого смещения является уменьшение угла наклона α_L линии $\text{C}_{\alpha}-\text{Me}_{\alpha}$ (примерно на 1°) относительно оси ориентации L полимера под действием растягивающего напряжения.

4. Влияние макрорадикалов на прочность ориентированных полимеров

Для изучения влияния макрорадикалов на прочностные свойства полимеров были проведены механические испытания облученных волокон (нитей) при температуре 77 К . Облучение проводилось также при этой температуре, что позволило создавать большие концентрации радикалов (вплоть до 10^{20} см^{-3}). Механические испытания проводились либо сразу после облучения, либо после отбеливания образцов видимым светом для нейтрализации заряженных продуктов радиолитического разложения. При этом было обнаружено различие прочности отбеленных и неотбеленных волокон ПЭ [3], что объяснялось разрушением слабых одноэлектронных связей в макроионах при нагружении полимера.

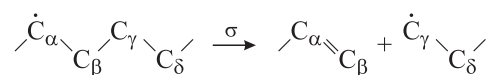
Это заключение нашло качественное подтверждение в опытах, где было зарегистрировано возникновение люминесценции при растяжении до разрыва облученных образцов. Возникновение люминесценции при механическом стимулировании процесса рекомбинации заряженных продуктов радиолитического разложения при 77 К характеризует их высокую чувствительность к действию нагрузок.

В результате испытаний отбеленных облученных волокон ПЭ и ПП была установлена зависимость их прочности σ при 77 К от концентрации радикалов $[R]$

$$\sigma = \sigma_0(1 - b[R]).$$

Коэффициент b составил $1.2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-3}$ для ПЭ и $6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-3}$ для ПП. Хотя частичную деструкцию полимеров при низкотемпературном облучении полностью исключить нельзя, найденные значения коэффициентов b можно считать характеристикой уменьшения прочности из-за ослабления скелетных β -связей в радикалах. Разрыв β -связи в срединном радикале облегчается, если происходит перекрывание $2p$ -орбитали неспаренного электрона с sp^3 -орбиталью связи $\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}$, что необходимо для образования π -компоненты двойной связи. Только в неплоских радикалах, имеющих гош-конформации, обеспечивается эффективное перекрывание этих орбиталей. Этим обстоятельством объясняется различие в величине коэффициентов b для ПП и ПЭ. В ПП все макрорадикалы имеют спиральное строение, тогда как в ПЭ доля неплоских фрагментов в некристаллических областях составляет менее 30%.

Механическое разрушение макрорадикалов становится возможным, если радикалы оказываются в перенапряженных областях полимера. При разрыве радикала



возникает группа с двойной связью и образуется концевой свободный радикал. Была предпринята попытка зарегистрировать эту реакцию методом ЭПР. С этой целью

облученные нити ПЭ нагружались в резонаторе ЭПР спектрометра при низких температурах ($T < 140$ К), при которых возможна стабилизация активных концевых радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$. Однако обнаружить превращение

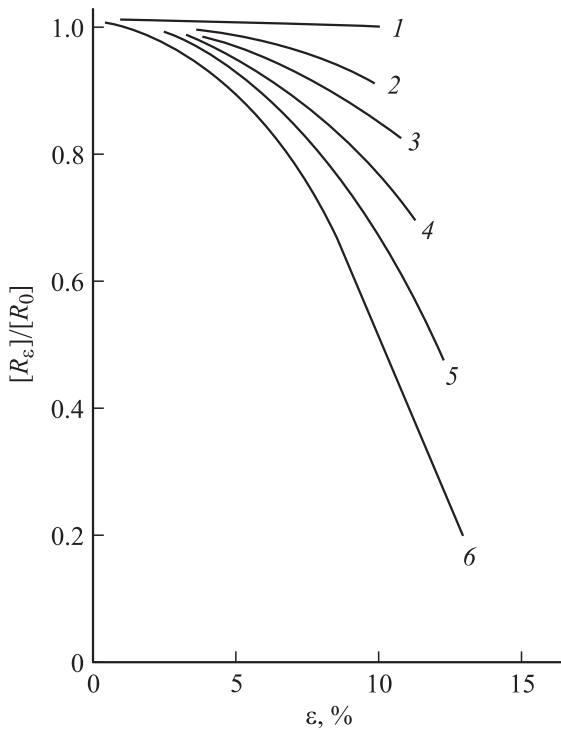


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации срединных радикалов в облученных волокнах ПЭ от деформации при -100 (1), -50 (2), -25 (3), -5 (4), 10 (5) и 20°C (6).

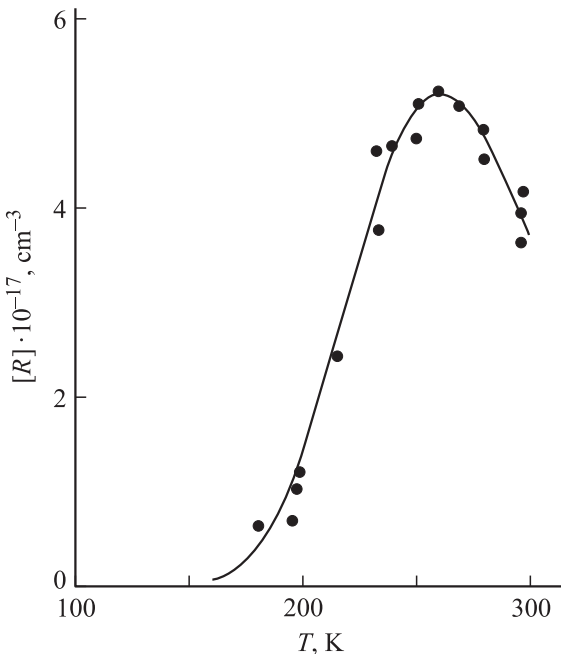


Рис. 6. Концентрации свободных „механических“ радикалов в волокнах необлученного ПЭ, разорванных при разных температурах.

части срединных радикалов в концевые по изменению СТС спектров ЭПР не удалось. Причиной является малое число разрывов связей.

В области низких температур, где стабилизации концевых радикалов не происходит, процесс разрушения срединных макрорадикалов может проявляться в скрытой форме, вызывая миграцию свободной валентности, приводящую к рекомбинации радикалов. Как показали результаты опытов, механическое нагружение стимулирует процесс гибели радикалов при температурах, превышающих 170 К (рис. 5). При этом наблюдалось дополнительное снижение прочности облученных волокон ПЭ. Это означает, что в процесс гибели радикалов при деформировании полимера [21] некоторый вклад вносит интенсификация реакций распада радикалов при умеренно низких температурах.

Характерно, что интенсификация разрушения срединных радикалов наблюдалась в том температурном интервале, где разрушение связей в необлученных полимерах приобретает черты квазигомогенного многоцентрового процесса. На рис. 6 показана температурная зависимость концентрации свободных „механических“ радикалов в разорванных волокнах необлученного ПЭ. При 77 К количество радикалов, возникающих при растяжении до разрыва, мало и не превосходит величины порядка 10^{15} cm^{-3} . При умеренно низких температурах количество „механических“ радикалов возрастает, максимальное значение $[R]$ в ПЭ достигает $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Можно полагать, что температурная зависимость количества разрывов макрорадикалов по β -связям качественно имеет тот же характер, что и для разрушения обычных связей С-С в макромолекулах.

Вопрос о кинетике распада напряженных срединных радикалов требует проведения специального теоретического анализа. Приближенная оценка предела прочности β -связи дана в работе [22]. В последнее время были опубликованы результаты модельных расчетов разрушения молекул [23] и радикалов [24] методами квантовой химии. Представляется, что наиболее информативными для расчета напряженного состояния и предела прочности срединных радикалов являются неэмпирические (ab initio) методы.

Список литературы

- [1] С.Н. Журков, В.А. Закревский, В.Е. Корсуков, В.С. Куксенко. ФТТ **13**, 7, 2004 (1971).
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [3] Б.Б. Нарзуллаев, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения Б **23**, 10, 784 (1981).
- [4] Б.Б. Нарзуллаев, Н.Г. Квачадзе, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. ФТТ **23**, 2, 429 (1981).
- [5] Б.Б. Нарзуллаев. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, Л. (1983).
- [6] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. ПТЭ **6**, 112 (1988).

- [7] Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский. ФТТ **30**, 6, 1859 (1988).
- [8] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. Высокомолекуляр. соединения Б **37**, 10, 1788 (1995).
- [9] Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский. ФТТ **36**, 5, 1526 (1994).
- [10] Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения Б **36**, 3, 1959 (1994).
- [11] Н.Г. Квачадзе, И.А. Горшкова, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения Б **38**, 8, 1314 (1996).
- [12] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. Высокомолекуляр. соединения А **43**, 7, 1194 (2001).
- [13] Н.Г. Квачадзе. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб. (1998).
- [14] Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения Б **45**, 10, 1782 (2003).
- [15] П.Ю. Бутягин, А.М. Дубинская, В.А. Радциг. Успехи химии **38**, 4, 593 (1969).
- [16] В.К. Милинчук, С.Я. Клишпонт, С.Я. Пшежецкий. Макрорадикалы. Химия, М. (1980). 264 с.
- [17] V.P. Chako, C.F. McDowell, B.C. Singh. J. Chem. Phys. **79**, 9, 5298 (1980).
- [18] C. Heller, H.H. MacConnell. J. Chem. Phys. **32**, 1535 (1960).
- [19] G. Natta, P. Corradini. Nuovo Cimento Suppl. **15**, Ser. 10, 1, 40 (1960).
- [20] Н.Г. Квачадзе, А.В. Савицкий, Э.Е. Томашевский. ФТТ **26**, 1, 282 (1984).
- [21] J. Becht, H. Fischer. Angew. Makromol. Chem. **18**, 1, 81 (1971).
- [22] А.И. Губанов. ФТТ **23**, 12, 3684 (1981).
- [23] J.C.L. Hageman, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, Robert J. Meier. Macromolecules **33**, 24, 9098 (2000).
- [24] Б.Э. Крисюк. Высокомолекуляр. соединения А **44**, 10, 1805 (2002).