УДК 541.64: 547.39: 547.538.141: 541.65

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.12

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И Н-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА**

© Р. Р. Галимуллин*, Н. Н. Сигаева, Л. В. Спирихин, С. В. Колесов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (987) 486 03 53.

*Email: galimullin.ruslan2011@yandex.ru

Изучено влияние циклопентадиенильных и карбонильных соединений железа: ферроцена и трикарбонил циклооктатетраена железа на процесс и механизм радикально-инициируемой сополимеризации *n*-бутилметакрилата и стирола. Показано, что в присутствии металлокомплексов железа в составе полимеризационной системы изменяются микроструктура, состав сополимеров и константы сополимеризации сомономеров. Эти изменения объяснялись формированием в процессе сополимеризации двух типов активных центров: свободно-радикальных и координационных, а также влиянием металлокомплексов железа на их активность и вероятность формирования последних.

Ключевые слова: кинетика сополимеризации, металлоцены, микроструктура, *n*-бутилметакрилат, состав сополимеров, стирол, триадный состав.

Введение

В настоящее время металлокомплексные соединения (МК), в т.ч. и металлоцены (МЦ), эффективно применяются в качестве регуляторов роста цепи радикально инициируемой (со)полимеризации виниловых мономеров [1–4]. В [5–7] было показано, что использование металлоценовых соединений совместно с радикальным инициатором оказывает влияние как на кинетику процесса гомополимеризации, так и на молекулярные характеристики получаемых полимеров [5–7], что объяснялось формированием в процессе полимеризации двух типов активных центров: радикальных и координационных [8–11]. Относительно участия нескольких типов активных центров при сополимеризации виниловых мономеров в присутствии МЦ сведения отсутствуют. В данной работе проводилось исследование влияния металлокомплексов железа (МК): ферроцена (ФЦ) и трикарбонила циклооктатетраена железа (ТЦЖ) на процесс радикальной инициируемой сополимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА) и стирола (Ст).

Экспериментальная часть

Использовали мономеры – *n*-бутилметакрилат фирмы «РЕАХИМ» (Ереванский завод химреактивов, г. Ереван, Армения) и стирол фирмы Alfa Easer. Мономеры очищали согласно известным методикам [12]. Инициатор – пероксид бензоила (ПБ) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, $T_{пл} = 108\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве каталитической добавки использовали ферроцен и трикарбонил циклооктатетраен железа фирмы Aldrich (США).

Сополимеризацию проводили в массе при одинаковых концентрациях каталитической добавки и ПБ ($[\text{МК}] = [\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) при температурах полимеризации $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом. Очистку сополимеров проводили 3-х кратным переосажде-

нием из хлороформа в метанол. Полученные сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, отбирался образец с конверсией около 8%.

ЯМР-спектроскопические исследования сополимеров проводили на приборе Bruker AV 500 в CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. По результатам анализа ЯМР-спектров ^1H полученных образцов находили состав сополимеров, используя площади пиков -Ph- группы ($\delta = 6.5\text{--}7.3$ м.д.) Ст и площади пиков оксиметилновых групп ($\delta = 4.1\text{--}2.7$ м.д.) БМА [13].

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли для начальных степеней превращения по методам Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша [14].

Результаты и их обсуждение

По данным ЯМР-спектроскопии образцов сополимеров получены зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (рис. 1–2).

Рис. 1. Зависимость мольных долей Ст (m_2) в сополимере БМА-Ст от его содержания в исходной смеси (M_2). Условия сополимеризации: $[\text{ПБ}] = [\text{МК}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T_{\text{пм}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. МК: ТЦЖ (1), ФЦ (2). Пунктирная линия – в присутствии ПБ (3), сплошная линия – в присутствии комплексов железа (1, 2).

Видно (рис. 1), что в зависимости от природы использованного МК вид диаграммы состава изменяется по-разному. В присутствии системы ФЦ-ПБ при содержании стирола $> 0,8$ м.д. составы сополимеров практически совпадают с составами исходных смесей мономеров, т.е. в этом случае образуется сополимер азеотропного состава (рис. 1, кривая 2). Увеличение содержания БМА в смеси сомономеров приводит к тому, что диаграмма состава располагается над диагональю. В случае свободно-радикальной сополимеризации, во всем диапазоне составов образуется сополимер состава ближе к азеотропному (рис. 1, кривая 3). В присутствии системы ТЦЖ-ПБ (рис. 1, кривая 1), при избытке содержания и Ст, и БМА кривая состава имеет в S-образный вид (т.е. образуется статистический сополимер).

Рис. 2. Зависимость мольных долей Ст (m_2) в сополимере БМА-Ст от его содержания в исходной смеси (M_2). Условия сополимеризации $[МК]=[ПБ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л, Системы: ФЦ-ПБ (а); ТЦЖ-ПБ (б): а) ФЦ-ПБ (1, 2), в присутствии ПБ (3); $T_{\text{пм}}, ^\circ\text{C}$: 60 (2, 3), 50 (1); б) ТЦЖ-ПБ (1, 2), в присутствии ПБ (3); $T_{\text{пм}}, ^\circ\text{C}$: 60 (1, 3), 50 (2).

Изменение температуры сополимеризации в присутствии систем МК-ПБ (рис. 2) оказывает влияние на вид диаграммы составов. При уменьшении температуры сополимеризации на 10 градусов для системы ФЦ-ПБ кривая диаграммы составов

приобретает S-образный вид (рис. 2а, кривая 1) и заметно отличается от кривой состава, которая была получена при сополимеризации, инициированной только ПБ (рис. 2а, кривая 3), и при сополимеризации в присутствии системы ФЦ-ПБ при 60 °C (рис. 2а, кривая 2). Подобная картина наблюдается в случае сополимеризации БМА и Ст, инициированной системой ТЦЖ-ПБ (рис. 2б, кривые 1–2). Следовательно, строение МК и изменение условий процесса оказывают влияние на состав получаемых сополимеров и вид зависимости состав сополимера – состав сомономерной смеси.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения констант сополимеризации БМА и Ст для исследуемых систем.

Имеющиеся в литературе данные по радикальной сополимеризации БМА и Ст свидетельствуют о том, что данные мономеры отличаются по своей относительной активности в реакции сополимеризации [15], а именно, активность стирола выше активности *n*-бутилметакрилата. Из данных табл. 1 следует, что значения констант сополимеризации очень сильно зависят от природы МК. В присутствии систем МК-ПБ происходит изменение констант сополимеризации Ст и БМА. В общем случае их значения понизились. При температуре 60 °C в присутствии ФЦ сохраняется тенденция по относительной активности сомономеров, как и в случае сополимеризации, инициированной ПБ, а в присутствии ТЦЖ при той же температуре происходит выравнивание активности сомономеров. Введение ФЦ в состав инициирующей системы и понижение температуры сополимеризации на 10 °C приводит к тому, что активность стирола практически равна активности *n*-бутилметакрилата, по сравнению с сополимеризацией, инициированной ПБ. В присутствии системы ТЦЖ-ПБ при температуре 50 °C происходит обращение констант сополимеризации БМА и Ст, т.е. активность *n*-бутилметакрилата немного выше активности стирола.

Согласно [16], по данным ЯМР-спектроскопии были определены содержания В-центрированных триад сополимеров БМА-Ст (где В – *n*-бутилметакрилатное звено). В протонных спектрах авторы работы [16] исследовали сигналы оксиметиленовых групп и выделили пять различающихся сигналов данных функциональных групп со следующими химическими сдвигами: сигнал в области 4.10–3.85 м.д., который относится к триаде ВВВ и синдиотактической триаде ВВS; сигнал 3.85–3.50 м.д. относится к синдиотактической триаде SBS; сигнал 3.5–3.3 м.д. относится к гетеротактической триаде SBS; сигнал 3.3–3.0 м.д. относится к гетеротактической триаде ВВS; сигнал 2.7–2.1 м.д. относится к изотактической триаде SBS. В наших спектрах эти сигналы хорошо видны (рис. 3).

Таблица 1

Значения относительных активностей БМА (r_1) и Ст (r_2) при сополимеризации на иницирующей системе $[\text{ПБ}]=[\text{МК}]=1 \times 10^{-3}$ моль/л

МК – ПБ	$T_{\text{пм}}, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ФЦ – ПБ	60	0.53 ± 0.04	0.86 ± 0.08	0.46
	50	0.33 ± 0.03	0.40 ± 0.04	0.12
ТЦЖ – ПБ	60	0.41 ± 0.04	0.43 ± 0.05	0.18
	50	0.54 ± 0.05	0.42 ± 0.04	0.23
ПБ	60	0.68 ± 0.06	0.95 ± 0.10	0.65
АИБН*		0.67	0.97	0.65

* данные работы [15]

Рис. 3. ЯМР ^1H спектр области оксиметиленовых групп сополимера БМА-Ст, полученного в присутствии иницирующей системы: $[\text{ФЦ}]=[\text{ПБ}]=1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$, БМА:Ст = 80:20 в CDCl_3 .

Используя формулы (1–7) из работы [17] посчитан триадный состав сополимеров БМА-Ст.

Для сополимеризации в присутствии только ПБ:

$$\Delta = S_I - F_{111\text{теор}} \quad (1);$$

$$F_{111} = \Delta - S_I \quad (2);$$

$$F_{112} = \Delta + S_{IV} \quad (3);$$

$$F_{212} = S_{II} + S_{III} + S_V \quad (4);$$

Для сополимеризации в присутствии систем МК-ПБ:

$$F_{111} = S_I \quad (5);$$

$$F_{112} = S_{IV} \quad (6);$$

$$F_{212} = S_{II} + S_{III} + S_V \quad (7);$$

где $F_{111\text{теор}}$ – доля триад 111 вычисленная теоретически, $S_I, S_{II}, S_{III}, S_{IV}, S_V$ – площади пиков оксиметиленовых групп.

Рассчитанные содержания В-центрированных триад приведены в табл. 2.

Таблица 2

Триадный состав сополимеров БМА-Ст, полученных на иницирующей системе $[\text{ПБ}]=[\text{МК}]=1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$

МК	$M_1, \%$	$F_{111}, \text{м.д.}$		$F_{112}, \text{м.д.}$		$F_{212}, \text{м.д.}$	
		МК	Без МК*	МК	Без МК*	МК	Без МК*
ФЦ	20	0.03	0.02	0.12	0.18	0.85	0.80
	50	0.22	0.16	0.24	0.32	0.52	0.52
	70	0.52	0.38	0.21	0.37	0.27	0.25
	80	0.68	0.53	0.19	0.34	0.13	0.13
ТЦЖ	20	0.02	0.02	0.11	0.18	0.87	0.80
	50	0.22	0.16	0.24	0.32	0.54	0.52
	70	0.46	0.38	0.23	0.37	0.31	0.25
	80	0.61	0.53	0.22	0.34	0.17	0.13

* – сополимеризация инициированная пероксидом бензоила.

Как следует из данных *табл. 2*, доли триад 111, 112 и 212 зависят от состава исходной смеси. При использовании МК в составе иницирующей системы доли триад 111 увеличиваются значительно быстрее, т.е. вероятность присоединения мономера БМА к диадному фрагменту –11* выше, чем в случае сополимеризации, иницированной только ПБ. Изменения доли триад 112 с увеличением содержания БМА проходят через максимум. В присутствии МК происходит понижение содержания данных триад, т.е. вероятность присоединения мономера Ст к диадному фрагменту –11* ниже, чем в случае сополимеризации в присутствии системы ПБ. Что касается триад 212, их доля ожидаемо растет с уменьшением количества *n*-бутилметакрилата в исходной смеси сомономеров, но в слабой зависимости от присутствия МК. В присутствии систем МК-ПБ вероятность присоединения мономера стирола к диадному фрагменту –21* незначительно выше. Отсюда следует, что введение МК в состав полимеризационной системы оказывает влияние на формирование В-центрированных триад в сополимерах БМА-Ст, а именно приводит к увеличению содержания гомотриад звеньев.

Заключение

Таким образом, при радикально иницированной сополимеризации БМА и Ст в присутствии МК наблюдаются изменения состава сополимеров, значений констант сополимеризации, имеет место влияние температуры сополимеризации на относительные активности мономеров в присутствии комплексов железа и микроструктуру сополимеров по сравнению с сополимеризацией, иницированной только ПБ. Это может быть связано с формированием макромолекул как с участием свободных радикалов, так и стереоспецифических координационных активных центров, формирующихся в присутствии МК. Активность координационных центров зависит как от строения используемого МК, так и от природы мономера. На основании данных для исследованных сополимеров, а именно относительного увеличения доли гомотриад мономерных звеньев, можно предполагать, что в процессе сополимеризации виниловых мономеров в присутствии МК на каждом типе активных центров преимущественно происходит координационный рост своего мономера.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Агидель» УФИХ УФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90095.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grishin I. D., Kiseleva N. E., Markin A. V., Chizhevsky I. T., Grishin D. F. Synthesis of Functional Polymers Based on

- Methacrylic Monomers Using Ruthenium Carborane Complexes // *Polymer Science*. В. 2015. V. 57. №1. P. 1–8.
2. Гришин Д. Ф., Павловская М. В., Сафонова Е. В. Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2014. Т. 57. №8. С. 56–63.
3. Al-Majid A. M., Shamsana W. S., Al-Odayna A. B. Al-Odayn A. B. M., Nahra F., Aouak T., Nolan P. S. A new initiating system based on [(SiMes)Ru(PPh₃)(Ind)Cl₂] combined with azo-bis-isobutyronitrile in the polymerization and copolymerization of styrene and methyl methacrylate// *Designed Monomers and Polymers*. 2016. V. 20. №1. P. 167–176.
4. Kolyakina E. V., Gruzdeva L. N., Kreyndlin A. Z., Shtel'tser N. A., Grishin D. F. Manganese complexes with different ligand environments in the polymerization of methyl methacrylate and styrene// *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2017. V. 66. №6. P. 1078–1087.
5. Sigaeva N. N., Frizen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Metallocene Catalysis in the Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. №4. P. 470–476.
6. Sigaeva N. N., Frizen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Initiation of Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Metallocenes // *Polymer Science. Ser. B*. 2012. V. 54. №3–4. P. 197–204.
7. Yumagulova R. Kh., Kolesov S. V., Monakov Yu. B. Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of Metallocenes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005. V. 78. №2. P. 291–294.
8. Friesen A. K., Ulitin N. V., Khursan S. L., Shiyan D. A., Tereshchenko K. A., Kolesov S. V. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene // *Mendelev Commun.* 2017. V. 27. P. 374–376.
9. Ulitin N. V., Tereshchenko K. A., Friesen A. K., Shiyan D. A., Takhautdinova A. V., Kolesov S. V., Khursan S. L. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene // *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. P. 742–756.
10. Колесов С. В., Сигаева Н. Н., Глухов Е. А., Насибуллин И. И., Фризен А. К. О двух направлениях роста цепей при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов // *Успехи современного естествознания*. 2016. №3. С. 33–38.
11. Kolesov S. V., Nasibullin I. I., Frizen A. K., Sigaeva N. N., Galkin E. G. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system // *Polymer Science. Ser. B*. 2015. V. 57. №2. P. 83–89.
12. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 244 с.
13. Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Gkinis K., Achilias D. S. Synthesis and characterization of novel nanocomposite materials based on poly(styrene-co-butyl methacrylate) copolymers and organomodified clay // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. P. 353–357.
14. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. // *Кинетика полимеризационных процессов / под ред. А. А. Погайлиной*. М.: Химия, 1978. С. 320.
15. Burnett G. V., Evans P., Melville H. W. Polymerization of esters of methacrylic acid. Part I. – the polymerization of *n*-butyl methacrylate // *Trans Farad. Soc.* 1953. V. 49. P. 1096–1104.
16. Tacx J. C. J. F., van der Veldt G. P. M., German A. L. Investigation of the intramolecular structure of styrene-ethyl methacrylate copolymers by ¹H nuclear magnetic resonance; 2. Comparison of the microstructure of solution and emulsion copolymers obtained at high conversion // *Polymer*. 1988. V. 29. №9. P. 1675–1682.
17. Uebel J. J., Dinan F. J. A reassignment of the ¹H-NMR spectra of styrene/methyl methacrylate copolymers// *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edit.* 1983. V. 21. P. 2427–2438.

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.12

**RADICAL-INITIATED COPOLYMERIZATION
OF STYRENE AND N-BUTYL METHACRYLATE
IN THE PRESENCE OF METAL COMPLEXES OF IRON**

© R. R. Galimullin*, N. N. Sigaeva, L. V. Spirikhin, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (987) 486 03 53.

**Email: galimullin.ruslan2011@yandex.ru*

The article represents data on the effect of cyclopentadienyl and carbonyl compounds of iron (ferrocene and tricarbonyl cyclooctatetraene of iron) on the copolymerization process of n-butyl methacrylate and styrene initiated by benzoyl peroxide. It was shown that in the presence of metallocomplexes in the composition of the polymerization system, the composition of the copolymers changes as compared to the copolymerization initiated only in the presence of benzoyl peroxide. Due to introduction of metallocomplexes, the curve of the diagram acquires an S-shaped form for the entire range of compositions. In the process of copolymerization carried out under the same conditions but in the presence of benzoyl peroxide only, the curve of the composition diagram is located near the azeotropic line. It was found that in the presence of metallocomplexes the values of the relative rate constants of the elementary reactions of growth of the copolymer chain are lower: FC – PB: $r_1(\text{BMA}) = 0.53$, $r_2(\text{St}) = 0.86$; TCI – PB: $r_1 = 0.41$, $r_2 = 0.43$. During copolymerization initiated only by PB – $r_1 = 0.68$, $r_2 = 0.95$. The effect of temperature on the values of the rate constants of copolymerization was studied. According to NMR spectroscopy data, the microstructure of copolymers n-butyl methacrylate and styrene was determined. Based on the data obtained on the formation of triads of units, it was revealed that metallocomplexes affects the distribution of units. Namely, it causes an increase in the content of n-butyl methacrylate homotriads. These changes were explained by the formation in the process of copolymerization of two types of active centers: free-radical and coordination ones, as well as by the influence of metallocomplexes on their activity and the probability of the formation of the latter.

Keywords: composition of copolymers, kinetic of copolymerization, metallocene, microstructure, n-butyl methacrylate, styrene, triad of composition.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Grishin I. D., Kiseleva N. E., Markin A. V., Chizhevsky I. T., Grishin D. F. *Polymer Science. B.* 2015. Vol. 57. No. 1. Pp. 1–8.
2. Grishin D. F., Pavlovskaya M. V., Sazonova E. V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2014. Vol. 57. No. 8. Pp. 56–63.
3. Al-Majid A. M., Shamsana W. S., Al-Odayna A. B., Al-Odayn A. B. M., Nahra F., Aouak T., Nolan P. S. *Designed Monomers and Polymers.* 2016. Vol. 20. No. 1. Pp. 167–176.
4. Kolyakina E. V., Gruzdeva L. N., Kreyndlin A. Z., Shtel'tser N. A., Grishin D. F. *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* 2017. Vol. 66. No. 6. Pp. 1078–1087.
5. Sigaeva N. N., Frizen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. *Kinetics and Catalysis.* 2012. Vol. 53. No. 4. Pp. 470–476.
6. Sigaeva N. N., Frizen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. *Polymer Science. Ser. B.* 2012. Vol. 54. No. 3–4. Pp. 197–204.
7. Yumagulova R. Kh., Kolesov S. V., Monakov Yu. B. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2005. Vol. 78. No. 2. Pp. 291–294.
8. Friesen A. K., Ulitin N. V., Khursan S. L., Shiyani D. A., Tereshchenko K. A., Kolesov S. V. *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. Pp. 374–376.
9. Ulitin N. V., Tereshchenko K. A., Friesen A. K., Shiyani D. A., Takhautdinova A. V., Kolesov S. V., Khursan S. L. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. Vol. 50. Pp. 742–756.
10. Kolesov S. V., Sigaeva N. N., Glukhov E. A., Nasibullin I. I., Frizen A. K. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya.* 2016. No. 3.C. 33–38.
11. Kolesov S. V., Nasibullin I. I., Frizen A. K., Sigaeva N. N., Galkin E. G. *Polymer Science. Ser. B.* 2015. Vol. 57. No. 2. Pp. 83–89.
12. Gladyshev G. P., Popov V. A. *Radikal'naya polimerizatsiya pri glubokikh stepenyakh prevrashcheniya.* Moscow: Nauka, 1974.
13. Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Gkinis K., Achilias D. S. *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. Pp. 353–357.
14. Berlin A. A., Vol'fson S. A., Enikolopyan N. S. *Kinetika polimerizatsionnykh protsessov.* Moscow: Khimiya, 1978. Pp. 320.
15. Burnett G. V., Evans P., Melville H. W. *Trans Farad. Soc.* 1953. Vol. 49. Pp. 1096–1104.
16. Tacc J. C. J. F. *Polymer.* 1988. Vol. 29. No. 9. Pp. 1675–1682.
17. Uebel J. J., Dinan F. J. J. *Polym. Sci.: Polym. Chem. Edit.* 1983. Vol. 21. Pp. 2427–2438.

Received 12.05.2021.