

УДК 541.64 : 539.2

Ф.Р.Гайсин, С.М.Киреева, Ю.М.Сивергин, С.М.Усманов

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕДИНИЧНОГО ТРЕХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

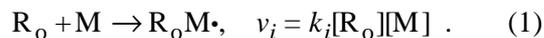
Впервые выполнено моделирование (методом Монте–Карло) формирования единичного трехмерного структурного элемента (ЕТСЭ) в условиях свободнорадикальной полимеризации тетрафункционального мономера. Выявлена кинетика изменения некоторых топологических параметров (число шивок и циклов, вклад механизмов элементарных реакций в циклообразование и шивание и др.), характеризующих ЕТСЭ.

**ВВЕДЕНИЕ.** Как известно, комплекс свойств полимерных материалов определяется структурной организацией макротела полимеризата на различных уровнях. Реальные трехмерные полимеры (ТП) характеризуются достаточно низкими прочностными показателями (например, полимеры олигоэфир(мет)акрилатов (ОЭА) имеют значения предельных напряжений при одноосном растяжении 60–100 мПа, эпоксидные полимеры — 80–120 мПа, что ниже теоретических значений примерно в 100 раз [1]). Подобное снижение прочности было объяснено наличием микро неоднородной структуры в таких полимерах [2–4]. Отдельные микроглобулы слабо связаны между собой (низкая связанность структуры на микроскопическом уровне) и эти межглобулярные области являются одним из типов дефектности, которая и определяет техническую прочность ТП. Структурная дефектность ТП доказана разными методами в многочисленных работах [2–5]). Моделирование структурообразования в ТП подтвердило образование структурной дефектности в макротеле ТП [6, 7]. Остается открытым вопрос — что представляет собой структура наноглобулы в ТП, которую следует рассматривать как единичный трехмерный структурный элемент (ЕТСЭ), является ли она дефектной или нет. Экспериментальных методов, отвечающих на него, нет.

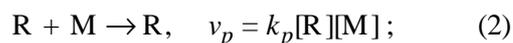
С целью получения ответа на этот вопрос (и другие) нами была разработана модель ГСУ–ЕТСЭ (Гайсина Ф.Р.–Сивергина Ю.М.–Усманова С.М.–ЕТСЭ) [8], позволяющая установить особенности кинетики формирования ЕТСЭ (и некоторые топологические характеристики ЕТСЭ) по механизму трехмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункционального мономе-

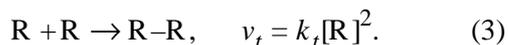
ра (ТФМ) в ЕТСЭ. Моделирование процесса полимеризации ТФМ основано на использовании статистического метода Монте–Карло [8] и выполнении численного эксперимента. Этот подход позволяет отойти от распространенного в литературе спекулятивного рассуждения о структурообразовании в ТП (например, “локально (в полимерных клубках) процесс полимеризации развивается автокаталитически” [9] (это не соответствует действительности, так как для них характерна S-образная зависимость  $P_n(t)$ , обусловленная автоускорением процесса [10]), неправомочные домыслы о характере “образования полимерных зерен на начальной стадии полимеризации”, поскольку описываемые методы [9] не позволяют получить информацию об этой стадии полимеризации и др.; утверждение “на начальных стадиях полимеризации олигомер при наличии двух реакционноспособных центров реагирует с себе подобным главным образом лишь одной функциональной группой” [11] не соответствует реальности [10] и т.д.). Сказанное убеждает в необходимости использования моделей типа ГСУ–ЕТСЭ для изучения трехмерной полимеризации ТФМ и других полифункциональных мономеров и олигомеров и публикации этих результатов для преодоления установившихся неверных консервативных догм по данной проблеме.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В случае свободнорадикальной полимеризации ТФМ протекают следующие элементарные реакции:



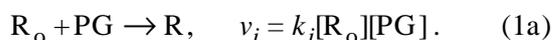
Мономерный радикал  $M \cdot$  обозначим как  $R$  и далее имеем:





Допускаем, что реакция квадратичного обрыва осуществляется по механизму рекомбинации радикалов, отсутствуют реакции передачи цепи на мономер и полимер, реакционная масса не содержит примесей, стенки реактора неактивны. В уравнениях (1)–(3) символы  $v_i$ ,  $v_p$ ,  $v_t$  и  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  есть скорости и константы скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

В случае протекания полимеризации ТФМ только в рамках формирования ЕТСЭ реакция инициирования мономера реализуется лишь один раз — в первоначальном акте процесса. На последующих стадиях иницируется двойная связь в виде подвешенной группы (ПГ или PG):



Поскольку реакционная способность двойной связи в мономере и ПГ одинакова, как и радикалов  $M\cdot$  и  $PG\cdot$ , эти радикалы обозначим одним символом  $R$  и полагаем равными значения  $k_i$  в уравнениях (1) и (1a). Радикал  $R$  находится в состоянии подвешенной к цепи группы.

Если образующийся радикал связан с двумя макроцепями или циклом, обозначим его как  $R'$ , он отличается от  $R$  повышенной стерической затрудненностью. Для него принято, что константа скорости роста цепи равна:

$$k'_p = 0.1k_p, \quad (4)$$

но константа скорости обрыва цепи  $k'_t = k_t$  (скорости обрыва цепи  $v' = k_t[R][R']$ ,  $v'' = k_t[R']^2$ ). Итак, рост цепи описывается уравнениями (2) и

$$v'_p = k'_p[R'][M]. \quad (5)$$

Производство молекулярной массы остова ЕТСЭ (или увеличение степени полимеризации  $P_n$ ) реализуется по реакциям (2) и (5).

Вероятностные встречи (контакты) групп  $R-PG$ ,  $R'-PG$ ,  $R-R$ ,  $R-R'$  и  $R'-R'$  ведут к реакциям сшивания и циклообразования. Принято, что константы скоростей этих реакций равны значениям  $k_p$ ,  $k'_p$ ,  $k_t$  и охватываются уравнениями (2), (3), (5). Реакции сшивания и циклообразования не обуславливают возрастания  $P_n$ , а вызывают только топологические изменения в остове ЕТСЭ. Совершенно очевидно, что помимо квадратичного обрыва в реакционной системе протекает линейный обрыв  $R$  и  $R'$  с их иммобилизацией в структуре ЕТСЭ. В конце процесса это от-

ражается в виде уловленных радикалов  $R$  и  $R'$ .

На начальных стадиях рассматриваемый процесс является сугубо стохастическим и при его моделировании случайным образом выбирали тип элементарной реакции, конкретную реагирующую группу, направления переноса радикала, построения молекулы на решетке, время ожидания стадии [8]. Запрещено двукратное посещение узла (учет эффекта исключенного объема). Моделирование осуществляли на простой кубической решетке  $50 \times 50 \times 50$ . Если принять плотность реального ТФМ равной  $1.05 \text{ г/см}^3$  и значение молекулярной массы  $200 \text{ г/моль}$ , то имитируемый объем для данной решетки (пусть молекула ТФМ занимает в решетке 3 узла (2 ребра)) составит  $13179 \text{ нм}^3$ . Это соответствует структурному образованию с линейным размером  $23.6 \text{ нм}$ . Для решетки характерно наличие  $88.5\%$  объемных узлов со степенью свободы 6. Число соседей у реакционноспособного узла уменьшается по ходу процесса.

Структура реального единичного трехмерного структурного элемента (ЕТСЭ) малоподвижна, особенно в области образовавшихся четвертичных атомов  $C$  и, в том числе, вследствие меж- и внутримолекулярных взаимодействий, которые тормозят молекулярную подвижность в ЕТСЭ. Эти факторы сближают кажущееся различие в жесткости между реальным ЕТСЭ и ЕТСЭ в выбранной нами геометрической решетке. В случае простой кубической решетки число соседей у реакционноспособного узла — величина переменная (от 6 и менее), но то же самое относится и к реакционноспособному атому в реальной реакционной системе (реальное число соседей у таких атомов в молекуле ОЭА неизвестно). Подвижность мономера в нашей модели ограничивается объемом, доступным для его размещения, то есть он может не поместиться в этот нанобъем (то же самое имеет место и в реальном опыте). Этот фактор способствует образованию в матрице полимеризата свободного и пустого объема. Следует подчеркнуть, что о топологии реальных ЕТСЭ в полимерах ОЭА ничего не известно, кроме необоснованных гипотез. Наша работа является первой в мировой практике, в которой обоснованно, на базе результатов численного эксперимента, описаны топологические характеристики ЕТСЭ полимеров ОЭА.

При расчете вероятности реакций  $p_j = v_j V$

учитывали шесть элементарных реакций, где  $p_j$  — вероятность протекания  $j$ -й реакции ( $p_j$  есть статистический вес  $j$ -й реакции),  $V = v_i + v_p + v'_p + v_t + v'_t + v''_t$ ;  $P = \sum p_j = 1$ . По мере увеличения глубины превращения ТФМ стохастический процесс трехмерной полимеризации переходит в детерминистско-стохастический, а затем преимущественно в детерминистский ввиду уменьшения степеней свободы в реакционной системе.

Были приняты следующие значения для констант скоростей реакций:  $k_i = (0.0001-100)k_p$ ,  $k_p = 400$  л/моль·с,  $k'_p = 40$  л/моль·с,  $k_t = 10^6$  л/моль·с. Усреднение результатов эксперимента осуществляли по 5000 реализаций модели (5000 опытов), каждый опыт есть независимое от других опытов событие, но проверка показала, что средние значения параметров одной серии из 5000 опытов отличаются от средних значений параметров другой серии не более чем на 0.5–2 %.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Из зависимостей числа радикалов  $N_R$ ,  $N_{R'}$  и суммы  $N_R + N_{R'}$  от  $P_n$  следует, что с увеличением скорости инициирования, как и следовало ожидать, возра-

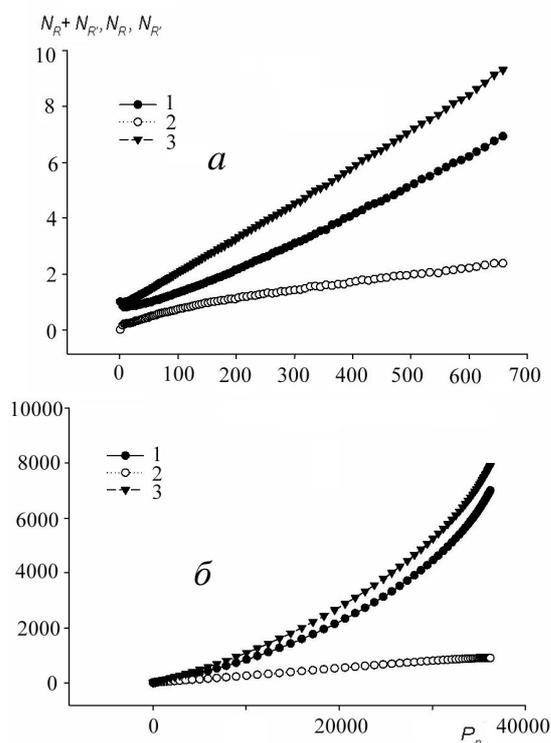


Рис. 1. Зависимость числа радикалов от степени полимеризации ЕТСЭ при  $k_i/k_p = 0.001$  (а) и 1 (б). Простая кубическая решетка  $50^3$ .

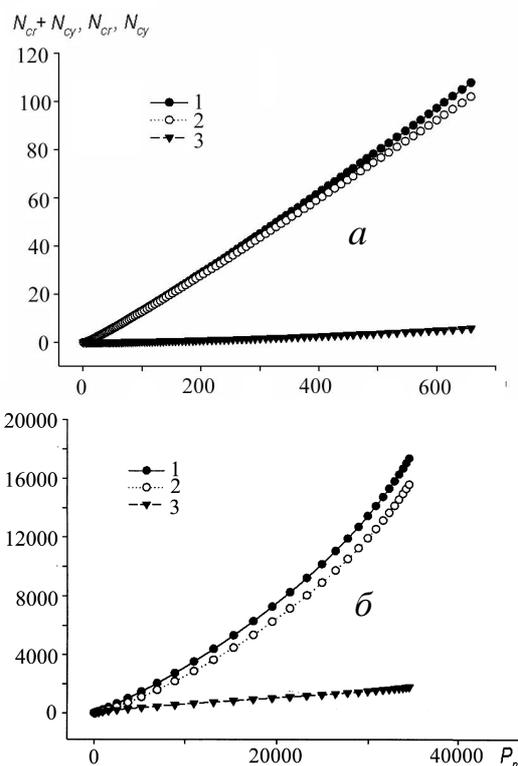


Рис. 2. Изменение числа шивков, циклов и их суммы в зависимости от степени полимеризации ЕТСЭ при  $k_i/k_p = 0.001$  (а) и 0.1 (б).

стают скорость генерирования радикалов  $R$  и  $R'$  и их количество (в случае  $R'$  величина  $N_{R'}$  растет в ряду отношения  $k_i/k_p$  от 0.0001 до 1, начиная с которого имеет место уменьшение  $N_{R'}$ , а зависимость  $N_{R'}(P_n)$  приобретает линейный характер, то есть скорость генерирования  $R'$  становится постоянной), причем кривая  $N_R(P_n)$  имеет характер кривой с автоускорением. Стерически более затрудненные радикалы  $R'$  образуются через радикалы  $R$ , но и радикалы  $R'$  могут вновь образовать радикалы  $R$ . Из рис. 1 следует, что с возрастанием молекулярной массы ЕТСЭ его остов обрамляется большим числом  $R$  и  $R'$ . Модель позволяет оценить число радикалов  $R_1$  (первый мономерный радикал в реакции  $R_0 + PG \rightarrow R_1$ ) и оказалось, что с увеличением отношения  $k_i/k_p$  в пределах 0.0001–100 их число в конце процесса составляет от 1 до 21 % от предельного числа  $N_R + N_{R'}$  соответственно.

Аналогично рассмотренной выше зависимости число шивков  $N_{cr}$  и циклов  $N_{cy}$  с увеличе-

нием  $P_n$  ЕТСЭ растут (рис. 2, *a, б*), но до диапазона  $k_i/k_p = (1-10)$ , начиная с которого их значения уменьшаются (исключая  $N_{cy}$  при  $k_i = 100k_p$ ). Кривые  $N_{cy}(P_n)$  при  $k_i/k_p = 0.1$  и выше (рис. 2, *б*) имеют линейный характер, но зависимости  $N_{cr}(P_n)$  являются кривыми с автоускорением вследствие более благоприятных условий протекания реакции сшивания. В условиях малых скоростей инициирования превалирует реакция циклообразования (рис. 2, *a*), достигающая своего максимального вклада при  $k_i/k_p \sim 0.01$ , а затем с ростом  $k_i$  вклад этой реакции уменьшается. В области  $k_i = 0.01k_p$  для реакций сшивания и циклообразования имеет место инверсия и кривые  $N_{cr}(P_n)$  лежат выше кривых  $N_{cy}(P_n)$  (рис. 2). Таким образом, зависимости  $N_{cr}(P_n)$  и  $N_{cy}(P_n)$  оказываются экстремальными в отношении скорости инициирования цепи, но количество сшивок и циклов, обрамляющих остов ЕТСЭ, увеличивается с возрастанием  $P_n$ .

Рис. 3 иллюстрирует, как изменяется вклад реакций с различными механизмами сшивания и циклообразования в образование сшивок и ци-

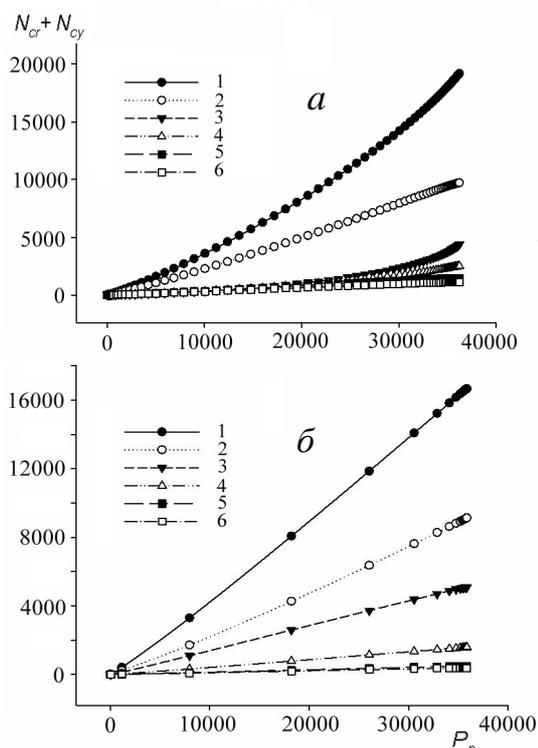


Рис. 3. Влияние различных механизмов реакций циклообразования и сшивания на эти процессы при  $k_i/k_p = 1$  (*a*) и 100 (*б*).

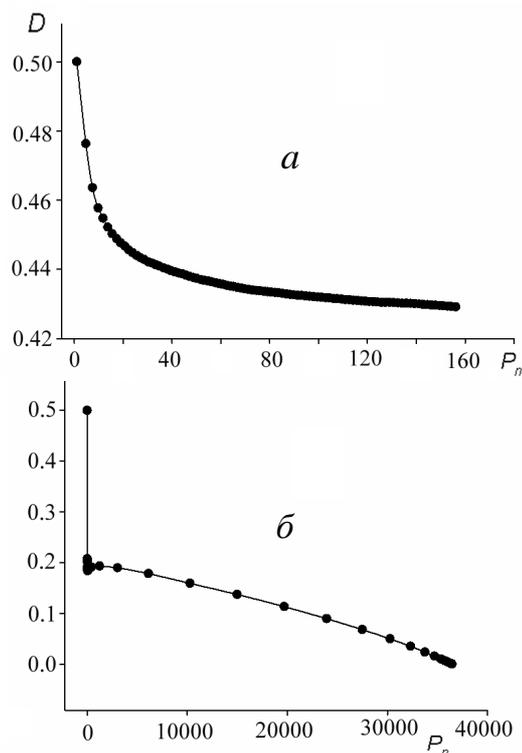


Рис. 4. Изменение остаточной доли ПГ ( $D$ ) в ЕТСЭ с ростом степени полимеризации при  $k_i/k_p = 0.0001$  (*a*) и 10 (*б*).

клов. При отношениях  $k_i/k_p < 0.01$  основной вклад вносят реакции  $R-PG$  и  $R'-PG$ , а вклад реакций обрыва  $R-R$ ,  $R-R'$  и  $R'-R'$  мал. Для  $k_i = 0.01k_p$  порядок вклада реакций изменяется на  $R-PG > R'-R' > R'-PG > R-R' > R-R$ ; в диапазоне  $k_i = (0.1-10)k_p$  ряд имеет вид  $R-PG > R-R > R-R' > R'-R' > R'-PG$  (рис. 3, *a*) и, наконец, при  $k_i = 100k_p$  первостепенный вклад принадлежит реакциям  $R-R > R-PG$  (рис. 3, *б*). Начиная с  $k_i \geq 0.01k_p$  преимущественно протекает реакция сшивания макроцепей (рис. 2) и, как следует из рассмотренных зависимостей (рис. 3), реакция сшивания, в основном, реализуется по реакциям радикала  $R$  с подвешенной двойной связью (ПГ) и реакции  $R-R$ . В ряду отношений  $k_i/k_p = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$  доля реакций  $R-PG$  и  $R-R$  в процесс сшивания составляет (по предельным значениям) 0.71, 0.716, 0.735, 0.775, 0.853 при доле сшивок в остане ЕТСЭ 0.686, 0.897, 0.961, 0.971 и 0.955, что подтверждает сказанное выше.

Изменение доли ПГ ( $D$ ) от  $P_n$  имеет вид ниспадающих кривых до значений  $k_i \leq 10k_p$  (рис. 4), а при этом отношении и выше на кривой  $D(P_n)$  в

области  $P_n \sim 1000$ — $2000$  происходит некоторое возрастание  $D$  (это означает превышение скорости образования ПГ над скоростью их расхода) с последующим падением до значений  $D$  порядка  $7 \cdot 10^{-4}$  вследствие израсходования ПГ не только в реакциях  $R-PG$ ,  $R'-PG$ , но и в реакции иницирования  $R_o-PG$  с генерированием  $R$  (часть из которых есть  $R_1$ ).

Описываемый численный эксперимент проводился в условиях выполнения 5000 опытов, каждый из которых есть независимое событие. При этом обращают на себя внимание два наблюдаемых факта. Первый — по мере прохождения эксперимента число опытов, учитываемых при процедуре усреднения параметров, от первоначальных 5000 опытов уменьшается до 70—3800 в зависимости от условий (величина  $k_i/k_p$  и др.). Этот факт обусловлен образованием низкомолекулярных ЕТСЭ вследствие реакций циклообразования и иммобилизации функциональных групп и выбыванием подобных ЕТСЭ из процесса (особенно сильно это явление проявляется при  $k_i < 0.01k_p$ ); с нарастанием величины  $k_i$  возрастает число радикалов и, соответственно, число каналов выхода процесса трехмерной полимеризации ТФМ из тупиковых путей с соответствующим ростом  $P_n$  остова ЕТСЭ. Второй факт — обнаружено гранулометрическое распределение (ГМР) ЕТСЭ от мономодального с широким крылом со стороны более высоких  $P_n$  ( $k_i/k_p < 0.01$ ; отметим, что в случае  $k_i/k_p \leq 0.001$ , помимо низкомолекулярных ЕТСЭ, образуются отдельные высокомолекулярные ЕТСЭ) до бимодального при переходе в область более высоких скоростей иницирования. При  $k_i/k_p > 0.01$  на кривой ГМР возникает второй пик вблизи  $P_n \sim (2.2-3.7) \cdot 10^4$ , положение которого изменяется в зависимости от скорости иницирования. Для иллюстрации на рис. 5,а (асимметричная кривая ГМР с максимумом при  $P_n \sim 7-14$  и максимальным значением  $P_n = 550$ ) и на рис. 5,б (первый пик в области  $P_n \sim 5-40$  с максимумом при  $P_n = 10$  и второй пик в области  $P_n \sim 36300-36870$ , доли пиков составляют 0.08 и 0.92 соответственно) приведены типичные кривые ГМР. Бимодальный характер ГМР согласуется с результатами работ [12, 13], в которых для случая полимеризации бис(метакрилоилокси)этилена установлено наличие бимодального ГМР для рас-

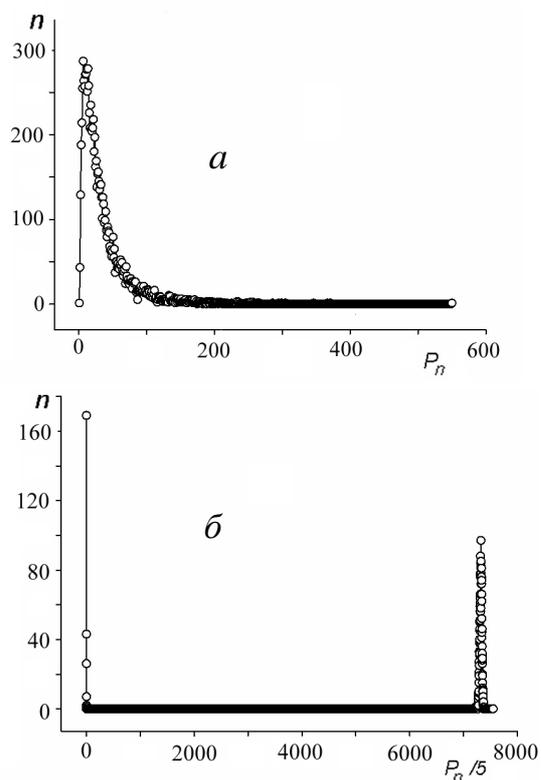


Рис. 5. Гранулометрическое распределение структурных элементов в координатах: число ЕТСЭ в зависимости от степени полимеризации при  $k_i/k_p = 0.0001$  (а) и 10 (б).

творимой части полимера.

Модель ГСУ—ЕТСЭ позволяет снимать срезы процесса трехмерной полимеризации ТФМ в любой текущий момент процесса с целью выявления текущих параметров формирующегося ЕТСЭ. В табл. 1 даны текущие характеристики ЕТСЭ для значения  $P_n = 100$  звеньев. Очевидно,

Т а б л и ц а 1

Текущие характеристики ЕТСЭ при  $P_n = 100$

$k_i/k_p$	$N_R$	$N_{R'}$	$N_{cr}$	$N_{cy}$	$N_{PG}$
0.0001	0.94	0.30	0.21	12.65	75
0.001	1.32	0.73	0.40	12.68	74
0.01	2.06	1.58	1.47	12.72	69
0.1	4.95	3.14	4.20	9.85	64
1	9.91	3.73	11.3	6.17	53
10	18.64	3.23	18.2	3.57	33
100	36.8	1.27	20.7	3.22	3.3

что с увеличением скорости инициирования растут значения  $N_R$  и  $N_{cr}$  (причем  $N_{cy} > N_{cr}$  до  $k_i < k_p$ ), уменьшаются величины  $N_{cy}$  и  $N_{PG}$  (понятно, что при  $P_n = 100$  число ПГ еще достаточно велико, исключая вариант  $k_i = 100k_p$ ) и имеет место экстремальная зависимость для  $N_R$ . Наиболее высокосшитым ЕТСЭ при этой глубине превращения является ЕТСЭ, полученный в условиях  $k_i = 100k_p$ .

Для сравнения в табл. 2 приведены характеристики ЕТСЭ, рассчитанные на сто звеньев ЕТСЭ по значениям предельных параметров при разных отношениях  $k_i/k_p$ . Как и в предыдущем случае,  $N_R$  растет с увеличением скорости инициирования, число  $N_{PG}$  уменьшается, а параметры  $N_{R'}$ ,  $N_{cr}$ ,  $N_{cy}$  изменяются экстремальным образом. Начиная с  $k_i/k_p \geq 0.01$  число сшивок и  $N_R$  (исключая вариант  $k_i = 100k_p$ ) для конечного ЕТСЭ больше, а число  $N_{PG}$  — меньше (табл. 2) по сравнению с текущим ЕТСЭ (табл. 1). Соблюдается закономерность  $N_{cr} < N_{cy}$  в обоих рассматриваемых случаях, но до разных отношений  $k_i/k_p$ . Только при низких значениях скорости инициирования около 2/3 звеньев остова ЕТСЭ содержат подвешенные двойные связи, а при  $k_i/k_p > 0.01$  число  $N_{PG}$  заметно уменьшается, но возрастает число подвешенных групп другой природы — в виде радикалов. Известно, что в стеклообразном состоянии реальное макротело полимеров ТФМ содержит большое число радикалов, имеющих времена жизни, исчисляющиеся месяцами.

Т а б л и ц а 2

**Предельные значения параметров, характеризующих участок остова ЕТСЭ из 100 звеньев**

$k_i/k_p$	$N_R$	$N_{R'}$	$N_{cr}$	$N_{cy}$	$N_{PG}$
0.0001	0.7	0.2	0.16	13.3	75.4
0.001	1	0.4	0.88	15.5	69
0.01	9	2.1	28.3	12.9	23
0.1	15.5	2.6	45.1	5.2	7.5
1	19.3	2.5	50.8	2.1	1.2
10	20.5	1.8	49.6	1.5	0.07
100	21.4	0.9	44.4	2.1	0.007

Если полагать правомочной концепцию о возможности явлений гелеобразования и стеклования на уровне ЕТСЭ, то из результатов моделирования полимеризации ТФМ вытекает, что в

зависимости от скорости инициирования в области гелеобразования (определяли по началу перехода от прямолинейной зависимости  $dP_n/dt$  к криволинейной) наблюдаются такие закономерности ( $C$  есть глубина превращения):

$k_i/k_p$	$P_n$	$N_R$	$N_{R'}$	$N_{cr}$	$N_{cy}$	$N_{PG}$	$C, \%$
1	275–500	21–25	9–15	42–90	15–26	120–216	0.8–1.4
10	50–50	12–25	1–4	6–25	2–5	10–31	0.2–0.35

Приняв диапазон проявления максимальной скорости реакции  $dP_n/dt$  за начало перехода полимеризата в стеклообразное состояние получили для него значения  $P_n = 14800–18200$ ,  $N_R = 1420–3750$ ,  $N_{R'} = 380–230$ ,  $N_{cr} = 5380–7700$ ,  $N_{cy} = 220–370$ ,  $N_{PG} = 3910–895$  для отношений  $k_i/k_p = 1–100$  (первая цифра относится к режиму  $k_i = k_p$ ). Эти примеры даны в качестве иллюстрации возможностей модели ГСУ—ЕТСЭ.

Итак, присутствие в остове ЕТСЭ указанных подвешенных групп и циклов есть одна из разновидностей дефектности структуры ТП. Другим типом дефектности структуры макротела ТП является наличие в его объеме низкомолекулярных малореакционноспособных или инертных ЕТСЭ (это следует из ГМР). Ясно, что оба типа дефектности будут обуславливать ухудшение механических свойств ТП. Эти виды дефектности в сочетании с указанной выше межглобулярной дефектностью и есть причины низких значений технической прочности ТП. Второй вид дефектности необходимо учитывать и при создании гелевой технологии получения материалов. Эти виды дефектности не внушают оптимизма для решения проблемы изготовления высокопрочных наноматериалов на базе ТП по обычным технологиям, но, возможно, использование силовых полей на стадии полимеризации ТФМ [2] позволит частично решить эту задачу.

Таким образом, в данной работе показано, что ЕТСЭ представляет собой структурный элемент с варьируемой, в зависимости от режима полимеризации ТФМ, реакционной способностью и дефектностью; остов ЕТСЭ обрамлен зависящим от режима процесса определенным количеством радикалов, подвешенных двойных связей и циклов; для остова ЕТСЭ имеет место молекулярно-массовое распределение макроцепей, а макротело ТП будет иметь ГМР. Укажем, что представленные в работе результаты являются пионерскими

и важными для понимания тонкостей процесса структурообразования ТП.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше виконано моделювання (методом Монте–Карло) формування одиничного тривимірного структурного елементу (ОТСЕ) в умовах вільнорадикальної полімеризації тетрафункціонального мономеру. Виявлено кінетику зміни деяких топологічних параметрів (число зшивок і циклів, внесок механізмів елементарних реакцій в циклоутворення і зшивання та ін.), що характеризують ОТСЕ.

**SUMMARY.** Monte–Carlo simulation of the formation of an individual three-dimensional structure element (ITDSE) under the conditions of free radical polymerization of tetrafunctional monomer has been performed for the first time. The kinetics of variation of some topological parameters (the number of cross-links and rings, contribution of elementary-reaction mechanisms to ring formation and cross-linking, etc), which characterize ITDSE, have been established.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Винсент П.И.* Сб. Механические свойства новых материалов. -М.: Мир, 1966. -С. 191.
2. *Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М.* Поли-

карбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.

3. *Сивергин Ю.М., Киреева С.М., Берлин А.А.* Надмолекулярная морфология и поведение при одноосном растяжении трёхмерных полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1972. -№ 5033-Деп.
4. *Берлин А.А., Киреева С.М., Сивергин Ю.М.* О морфологии, релаксационных и предельных механических свойствах трёхмерных полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1974. -№ 1650-Деп.
5. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М: Химия, 2000.
6. *Boots H.M.J., Pandey R.V.* // Polym. Bull. -1984. -**11**. -Р. 415.
7. *Boots H.M.J.* Intergration of fundamental polymer science and technology / Ed. by L.A.Kleintjens, P.J.L.Lemstra. -New York: Elsevier appl. Sci. Publ., 1985.
8. *Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М.* // Пласт. массы. -2005. -№ 8. -С. 19.
9. *Королев Г.В., Могилевич М.М.* Трёхмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. -СПб.: Химиздат. 2006.
10. *Усманов Т.С., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* // Башкирский хим. журн. -2006. -**13**, № 4. -С. 101.
11. *Межиковский С.М., Иржак В.И.* Химическая физика отверждения олигомеров. -М.: Наука. 2008.
12. *Chiu Y.Y., Lee L.J.* // J. Polym. Sci.: Pt A: Polymer Chem. -1995. -**33**, № 2. -Р. 257.
13. *Chiu Y.Y., Lee L.J.* // Ibid. -1995. -**33**, № 2. -Р. 269.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова  
РАН, Москва  
Бирская государственная социально-педагогическая  
академия, РФ

Поступила 05.12.2014