

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНО(МЕТ)АКРИЛАТОЛИГООКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ СО СТИРОЛОМ И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ СОПОЛИМЕРОВ

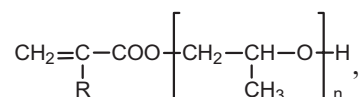
Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр, Олефин», г. Баку

Изучен процесс сополимеризации моно(мет)акрилатолигooksипропиленгликолей (АПГ) различной молекулярной массы ($n=9-83$) со стиролом. Показано, что процесс сополимеризации протекает с высокими скоростями и до большой глубины превращения. Выведено общее кинетическое уравнение процесса сополимеризации и определены энергии активации. Отличительной особенностью сополимеризации этих олигомеров по сравнению с метилметакрилатом и олигоэфиракрилатами является сочетание высоких начальных скоростей полимеризации с повышенными энергиями активации. Полученные сополимеры могут быть использованы для разработки на их основе клеящих и пленочных материалов, покрытий.

Известно, что свойства полимеров на основе олигомерных полиэфиров с концевыми акрилатными группами можно варьировать в широких пределах как путем применения олигоэфиракрилатов (ОЭА) различной химической природы и различной молекулярной массы, так и путем сополимеризации. Последний способ модификации, основанный на использовании олигомеров с различной длиной и гибкостью сложноэфирного блока, но одинаковой его химической природой, был показан на примере полиэфиракрилатов (ПЭА) ряда «МДФ» [1–3]. Между тем представляет интерес и сополимеризация ОЭА различной химической природы с неопределенными мономерами (стирол, бутилметакрилат, винилацетат и др.), приводящие к повышению физико-механических свойств (гибкость, твердость, прочность, термостойкость и др.) [4–5].

В данной работе для сополимеризации использовали ОЭА с простым олигомерным блоком, получаемые катионной олигомеризацией пропиленоксида в присутствии акриловой или метакриловой кислоты [6–8]: моно(мет)акрилатоли-

гooksипропиленгликоли общей формулы:



где $n=9-80$; $\text{R}=\text{H}-$; CH_3- .

Целью работы являлось исследование реакции сополимеризации АПГ различной молекулярной массы со стиролом в присутствии инициаторов радикальной полимеризации и изучение свойств получаемых сополимеров.

Экспериментальная часть

Синтез моноакрилатолигooksипропилен – (АПГ) и моно(мет)акрилатолигooksипропилен-гликолей (МПГ) описан в работах [6–8]. АПГ и МПГ охарактеризованы по молекулярной массе, определенному химическим методом (бромирование и омыление концевых групп), по характеристической вязкости $[\eta]$, по плотности, коэффициенту преломления, ИК-спектрам и т.д. [9]. Некоторые физико-химические константы АПГ и МПГ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические константы олигомеров

Исходный олигомер	Криоскопическая молекулярная масса	Бромное число г Br/100 г	“n” экспериментальное	n_D^{20}	d_4^{20} , кг/м ³	$[\eta]^*$
АПГ	600	26,5	10	1,4500	984,0	0,60
АПГ	1550	10,3	25	1,4515	990,8	0,136
АПГ	2300	6,8	39	1,4510	985,0	0,190
АПГ	5100	3,1	80	1,4520	980,1	0,370
МПГ	550	21	9	1,4490	975,3	0,028
МПГ	1000	10,8	21	1,4485	980,3	0,039
МПГ	2100	5,6	35	1,4495	980,5	0,095
МПГ	4000	4,0	67	1,4473	978,0	0,178

Примечание: * – характеристическая вязкость определена в диоксане при 20°C

ИК-спектры АПГ и МПГ характеризуются наличием полос поглощения, характерных для валентных ($2900-2850\text{ см}^{-1}$) и деформационных

($1450-1440\text{ см}^{-1}$) колебаний —CH— связи в $\text{CH}_3\text{—}$ и $\text{—CH}_2\text{—}$ группах и полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям простой эфирной связи ($>\text{C—O—C}<$) ($1100-1200\text{ см}^{-1}$), двойной

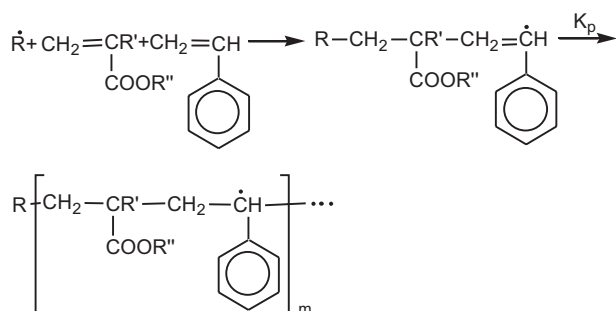
($>\text{C}=\text{C}<$) (1640 см^{-1}) и карбонильной (>C=O)

(1720 см^{-1}) связям. Наличие гидроксильной группы в макромолекуле олигомеров соответствует полосе поглощения $\sim 3500\text{ см}^{-1}$. АПГ и МПГ представляют собой светло-желтого цвета маслообразные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях (толуол, бензол, диоксан, ксилол и т.д.), не растворимые в воде. Гомополимеризация и сополимеризация АПГ и МПГ с другими ненасыщенными мономерами осуществляется термически или в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (пероксида бензоила (ПБ) или азобисизобутиронитрила (АБН) и др).

Обсуждение результатов

Исследование процесса сополимеризации АПГ и МПГ со стиролом проводили dilatометрическим методом [9] в присутствии инициатора радикальной полимеризации — пероксида бензоила (ПБ) — 1,5–3,0 мас.% путем ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C в течение 2,5–3,0 ч. При этом рассматривали кинетические закономерности сополимеризации АПГ и МПГ со стиролом на начальных стадиях. Так как кинетика радикальной сополимеризации олигомеров со стиролом подчиняется, в основном, закономерностям радикальных процессов, то сополимеризацию АПГ со стиролом можно, по аналогии, представить следующей схемой, согласно [10–11].

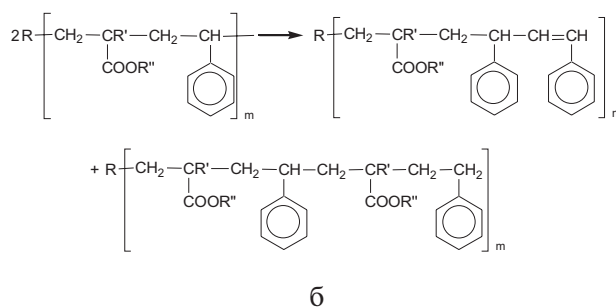
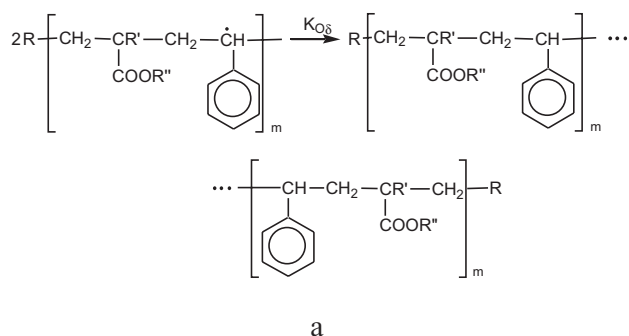
Инициирование и рост цепи:



где: R^\bullet — иницирующий свободный радикал;

$\text{R}' = \text{H}; \text{CH}_3\text{—}; \text{R}'' = \text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—O—}$ $\left[\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_2\text{OH}) \right]_n$ $n=9-80$
 $m=5:50$; K_p — константа скорости роста цепи.

Обрыв цепи может протекать за счет рекомбинации (а) или диспропорционирования растущих макрорадикалов (б):



Экспериментальные данные в виде кинетических кривых функциональной зависимости изменения глубины превращения от времени $\Delta c = f(\tau)$ представлены на рис. 1–4. Кривые построены при мольных соотношениях олигомер:стирол, равные 1:0,5 и 1:1, температурах 60, 70, 75, 80°C и при различном коэффициенте полимеризации окиси пропилена (n). Как видно из кривых, начальные стадии процесса сополимеризации имеют прямолинейный характер, что указывает на автокаталитический процесс реакции с момента начала разложения инициатора — пероксида бензоила. Значения скоростей реакции сополимеризации, определенные графическим дифференцированием кинетических кривых $\Delta c = f(\tau)$, согласно [9–11].

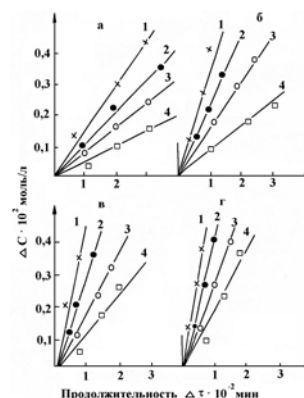


Рис. 1. Зависимость глубины превращения сополимера АПГ-СТ (1:0,5) от продолжительности при температурах: а — 60; б — 70; в — 75; г — 80 и различных “n”: 1 — 9; 2 — 25; 3 — 50; 4 — 85. Концентрация ПБ — 0,1 мас.%

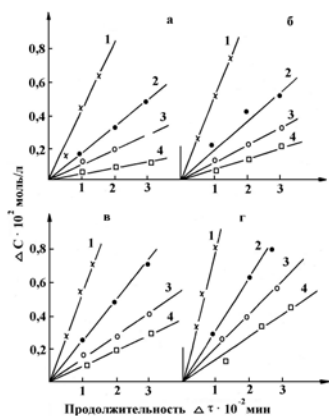


Рис. 2. Зависимость глубины превращения сополимера АПГ-СТ (1:1) от продолжительности при температурах: а – 60; б – 70; в – 75; г – 80 и различных “n”: 1 – 9; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 85. Концентрация ПБ – 0,1 мас.%

Данные таблиц показывают, что глубина сополимеризации МПГ со стиролом за один и тот же промежуток времени, при прочих равных условиях, выше, чем при сополимеризации АПГ со стиролом, что соответствует ранее полученным закономерностям по сополимеризации стирола с мономерами акрилового ряда [11].

Показано, что процесс сополимеризации протекает с высокими скоростями и до больших глубин превращения.

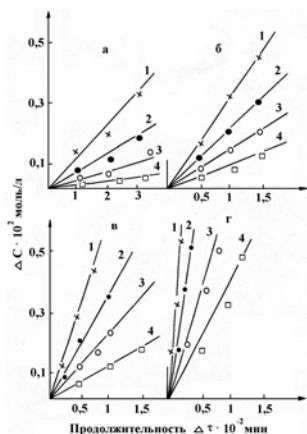


Рис. 3. Зависимость глубины превращения сополимера МПГ-СТ, мольное соотношение 1:0,5, при различных температурах: а – 60; б – 70; в – 75; г – 80 и различных “n”: 1 – 9; 2 – 21; 3 – 37; 4 – 67. Концентрация ПБ – 0,1 мас.%

Возможное объяснение более высокой реакционной способности метакрилатных олигомеров заключается, по-видимому, в большой стабильности образующегося метакрилатного радикала, под действием оксипропиленового спиртового бокового заместителя, в котором осуществляется сверхсопряжение как с метильными водородными, так и с карбоксильной группой.

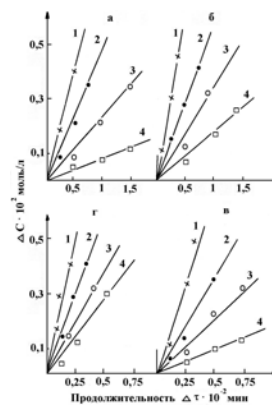


Рис. 4. Зависимость глубины превращения сополимера МПГ-СТ, мольное соотношение 1:1, при различных температурах: а – 60; б – 70; в – 75; г – 80 и различных “n”: 1 – 9; 2 – 21; 3 – 37; 4 – 80. Концентрация МБ – 0,1 мас.%

Одновременно выполнены исследования по влиянию коэффициента полимеризации в боковом олигомерном отростке “n” (равные 9, 25, 50 и 85) и количества взятого в реакцию стирола на скорость реакции.

При этом, использовалась исходная система реагирующих компонентов олигомер-стирол во всех случаях в мольном соотношении, равном 1:1, а концентрация инициатора составляла 0,1 мас.%, сополимеризацию проводили при 70°C.

Зависимость скорости сополимеризации АПГ и МПГ со стиролом от обратной величины “n” (рис. 5) показывает, что увеличение “n” от 9 до 85 для АПГ и от 9 до 67 для МПГ вызывает уменьшение скорости сополимеризации от $0,83 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с до $0,15 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с и от $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с до $0,38 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с соответственно, что можно, по-видимому, объяснить стерическими затруднениями при глобулизации макромолекулярных цепей, размер которых повышается с ростом молекулярной массы олигомеров.

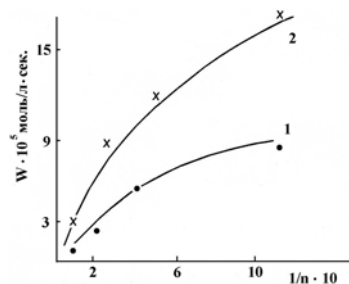


Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации от обратной величины “n” ($9 \leq n \leq 85$) при мольном соотношении олигомер:стирол = 1:1, концентрация ПБ 0,1 мас.%, температура 70°C: 1 – АПГ-стирол; 2 – МПГ-стирол

Условия проведения сополимеризации аналогичны ранее рассмотренным условиям.

Из рис. 6 видно, что при изменении содержания стирола в исходной смеси от 0,25 моль до

1 моля на моль АПГ повышается скорость реакции от $0,24 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с до $0,38 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с с использованием АПГ и от $0,62 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с для МПГ. Этот факт связан со снижением вязкости полимеризующейся системы в избытке стирола, что увеличивает вероятность молекулярных контактов между компонентами и повышает глубину превращения сополимеров в единицу времени. Для определения порядка реакции по инициатору и суммарной концентрации сомономеров исследовался образец АПГ с молекулярной массой 1500 ($n=25$) при соотношении олигомер:стирол=1:1 (в молях).

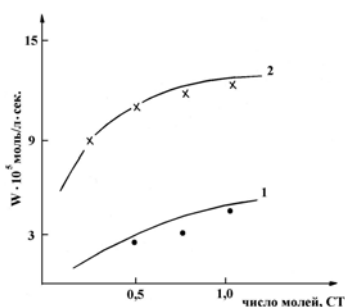


Рис. 6. Влияние количества стирола (моль) на скорость сополимеризации при постоянных $n = 25$ -АПГ и 21-МПГ, температура 70°C , концентрация ПБ-0,1 мас.%

Кинетические кривые сополимеризации АПГ со стиролом в виде функциональной зависимости глубины превращения от времени $\Delta c=f(\tau)$ при различных концентрациях инициатора представлены на рис. 7. Концентрация инициатора составляла $0,1376 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $0,22 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $0,4218 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при постоянной температуре 70°C .

Графическим дифференцированием кривых рис. 5 находим величины $W \cdot 10^{+6}$ моль/л·сек для ряда значений глубин (Δc) сополимеризации, которые представлены в табл. 2.

На основании полученных экспериментальных скоростей реакции (табл. 2), при постоянных значениях температур и концентрации мономеров, строился график логарифмической зависимости начальной скорости сополимеризации от концентрации инициатора (рис. 8). Угол наклона

этой прямой к оси абсцисс численно равен порядку реакции по инициатору, который составляет $0,44+0,01$, что позволяет предположить, что реакция сополимеризации АПГ со стиролом протекает, в основном, по свободно-радикальному механизму, а обрыв цепи в данном случае, протекает за счет рекомбинации двух растущих макро-радикалов.

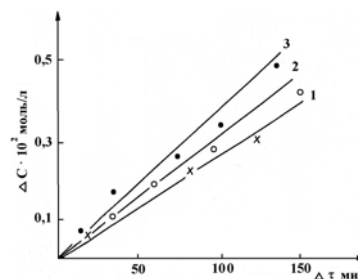


Рис. 7. Интегральные кривые сополимеризации при различных значениях концентрации инициатора, моль/л: 1 – $0,1376 \cdot 10^{-2}$; 2 – $0,4218 \cdot 10^{-2}$; 3 – $0,22 \cdot 10^{-2}$

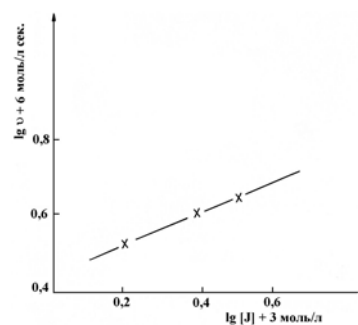


Рис. 8. Дифференциальная кривая логарифмической зависимости скорости сополимеризации от концентрации инициатора

Аналогичным путем определяли суммарный порядок реакции по сополимерам при постоянном количестве инициатора и температуре. Кинетические кривые функциональной зависимости изменения суммарной концентрации сополимеров от времени и логарифмическая зависимость последней от скорости приведены на рис. 9, 10 и в табл. 2 (поз. 1, 4, 5).

Таблица 2

Основные кинетические параметры сополимеризации АПГ со стиролом*

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$[J] \cdot 10^{+2}$ моль/л	$[M]$ моль/л	$W \cdot 10^{+6}$ моль/л·с	$\lg [J]$	$\lg [M]$	$\lg W+6$
70,0	0,1376	0,4	0,38	3,1386	1,6021	1,5798
70,0	0,2201	0,4	0,4	3,3426	1,6021	1,6021
70,0	0,4128	0,4	0,5	3,6127	1,6021	1,6021
70,0	0,1376	0,54	1,3	3,1386	1,1324	0,1139
70,0	0,1376	0,67	1,6	3,1386	1,8261	0,2040
60,0	0,1376	0,4	0,12	3,1386	1,6021	1,0792
75,0	0,1376	0,4	0,57	3,1386	1,6021	1,7559

Примечание: * – АПГ:стирол 1:1; в молях ($[J]$) – концентрация инициатора; ($[M]$) – суммарная концентрация сомономеров (в молях)

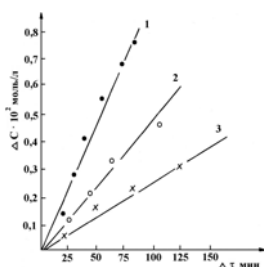


Рис. 9. Интегральная кривая зависимость глубины превращения от времени при различных суммарных концентрациях сополимеров, моль/л: 1 – 0,4; 2 – 0,54; 3 – 0,67

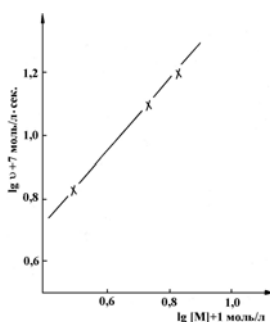


Рис. 10. Дифференциальная кривая логарифмической зависимости скорости сополимеризации от концентрации сополимеров

Таким образом, для изученных систем, порядок скорости реакции по инициатору (пероксиду бензоила (ПБ) равен ~0,44, а порядок реакции по концентрации сомономеров составляет ~1,2. Кинетическое уравнение реакции сополимеризации моноакрилат- и моно(мет)акрилатолигооксипропиленгликолей со стиролом можно выразить следующей зависимостью:

$$W = K \cdot J^{0,44} \cdot M^{1,2}$$

Используя данное кинетическое уравнение и подставляя значение w, j, m из табл. 2, определяют константы скорости сополимеризации (K) для двух изучаемых систем при температурах 60, 70, 75, 80°C.

Вычисленные значения K представлены в табл. 3, 4. Эти данные были использованы для определения изменения суммарной энергии активации радикальной сополимеризации АПГ и МПГ со стиролом для олигомеров с различным значением показателя « n ». Суммарная энергия активации E находится графическим путем из кривых логарифмической зависимости K от величины обратной температуры $1/T \cdot 10^3$ (рис. 11, 12). Тангенс угла наклона полученной прямой к оси обратной температуры показывает величину изменения энергии активации в изученных пределах и составляет от 67,5 до 92,4 кДж/моль для

Таблица 3
Значение скоростей, констант скоростей и изменения энергий активации реакции сополимеризации МПГ со стиролом при различных « n », мольных соотношениях и температурах

« n »	Мольное соотношение АПГ:СТ	$W \cdot 10^{+6}$ моль/с при температурах				$K \cdot 10^{+2} \text{ с}^{-1}$ при температурах				E , кДж/моль
		60	70	75	80	60	70	75	80	
9	1:0,5	0,66	0,73	0,83	0,90	2,7	3,6	4,3	5,8	67,5
	1:1	0,71	0,84	1,1	1,8					
25	1:0,5	0,16	0,29	0,41	0,50	2,08	3,95	5,9	7,3	80,0
	1:1	0,20	0,38	0,52	0,68					
50	1:0,5	0,10	0,17	0,22	0,34	3,3	4,5	6,5	9,0	90,9
	1:1	0,17	0,23	0,33	0,46					
85	1:0,5	0,076	0,083	0,17	0,22	6,5	7,8	10,2	12,9	92,4
	1:1	0,15	0,18	0,24	0,31					

Таблица 4
Значения вычисленных скоростей, констант скоростей и изменения энергий активации реакции сополимеризации МПГ со стиролом при различных « n », мольных соотношениях и температурах

« n »	Мольное соотношение	$W \cdot 10^{+6}$ моль/с при температурах				$K \cdot 10^{+2} \text{ с}^{-1}$ при температурах				E кДж/моль
		60	70	75	80	60	70	75	80	
9	1:0,5	0,17	1,3	2,6	3,4	2,5	6,0	9,6	12,3	140,4
	1:1	0,86	1,7	3,3	5,1					
21	1:0,5	0,28	0,95	1,5	2,4	3,8	11,3	16,8	18,3	145,8
	1:1	0,46	1,2	2,0	4,2					
37	1:0,5	0,17	0,55	1,13	2,1	4,0	11,7	24,7	26,4	152,5
	1:1	0,33	0,70	1,60	3,6					
67	1:0,5	0,083	0,42	1,10	1,8	8,3	13,4	46,8	51,2	160,5
	1:1	0,11	0,39	1,34	2,9					

системы АПГ:стирол и от 140,4 до 160,5 кДж/моль для системы МПГ:стирол.

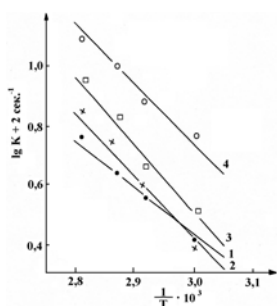


Рис. 11. Логарифмическая зависимость константы скорости сополимеризации АПГ со стиролом от обратной величины температуры для различных “n”: 1 – 9; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 85

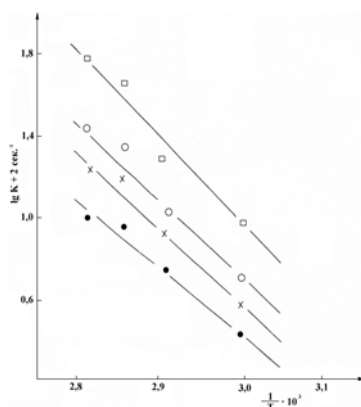


Рис. 12. Логарифмическая зависимость реакции сополимеризации МПГ от обратной температуры при n: 1 – 9; 2 – 21; 3 – 37; 4 – 67

Таким образом, в результате кинетических исследований установлено, что сополимеризация синтезированных АПГ и МПГ олигомеров со стиролом протекает по свободнорадикальному механизму с бимолекулярным обрывом растущих мак-

ромолекулярных радикалов.

Исследованы некоторые свойства сополимеров АПГ-СТ и МПГ-СТ (табл. 5).

Сополимеры АПГ-СТ и МПГ-СТ в зависимости от соотношения компонентов и коэффициента полимеризации ОП представляют собой светло-желтого цвета вязкие, сильновязкие или воскоподобные вещества.

ИК-спектроскопическое исследование структуры сополимеров показало наличие полос поглощения, характерных для валентных колебаний карбонильной группы (1720–1730 см⁻¹), простой эфирной группы (1000–1200 см⁻¹), бензольного кольца (1600 см⁻¹), метильных групп (2940 см⁻¹), а также деформационные колебания оксипропильных групп (850 см⁻¹) (рис. 13).

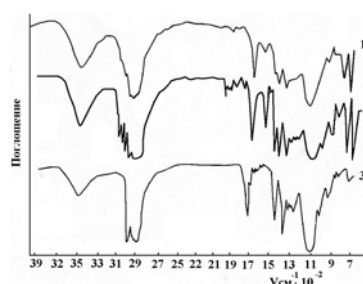


Рис. 13. ИК-спектры: 1 – сополимера АПГ со стиролом; 2 – сополимер МПГ со стиролом; 3 – гомополимер АПГ

Структура полученных сополимеров АПГ:СТ подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 13–14). В ИК-спектрах полученных сополимеров присутствует наличие полос поглощения, характерных для валентных колебаний карбонильной группы (1720–1730 см⁻¹), простой эфирной группы (1000–1200 см⁻¹), бензольного кольца (1600 см⁻¹), метильных групп (2940 см⁻¹), а также деформационные колебания оксипропильных групп (850 см⁻¹), (рис. 13). ЯМР – спектр образца сополимера АПГ:СТ при соотношении 1:1 и молекулярной массы АПГ, равной 2300 пока-

Таблица 5

Состав и некоторые свойства сополимеров

“n” олигомера	Мольное соотношение олигомер: стирол	Температура плавления, °С	Вязкость по шариковому вискозиметру, с	Среднечисловая молекулярная масса $\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	Характеристика продуктов
АПГ-СТ					
9	1:1	90,5	–	30,5	Воскоподобная масса
23	1:1	85,6	2060	45,6	Сильно вязкая, липкая жидкость
23	1:0,5	–	4424	34,4	Вязкая, липкая жидкость
23	1:0,25	–	38,2	30,8	Вязкая, липкая жидкость
23	1:0,7	–	–	40,6	Сильно вязкая, липкая жидкость
83	1:1	110	–	58,0	Воскоподобная масса
МПГ-СТ					
9	1:1	–	2500	59,7	Прозрачная, сильно вязкая масса
24	1:0,25	–	175	24,4	Липкая, вязкая жидкость
24	1:1	7,07	–	44,3	Воскоподобная масса
68	1:1	75,8	–	47,2	Воскоподобная масса

зывает, что в состав сополимера входят CH_3-C и $\text{CH}-\text{Ph}$ (Ph – бензольное кольцо) группы, соответствующие на спектре пикам А, Б и выходящими в областях 1,0 м.д. и 2,75 м.д. Наличие CH_2 , $-\text{O}-$, $-\text{C}-$ групп в макромолекуле АПГ:СТ обусловлено пиками С и Д в областях 3,15 м.д. и 3,5 м.д. (рис. 14).

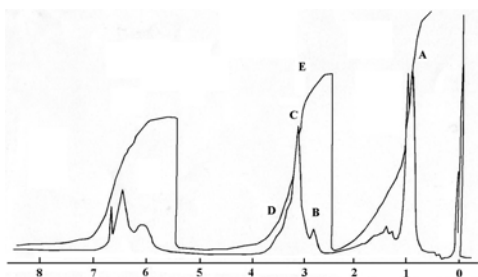


Рис. 14. ЯМР-спектр сополимера АПГ-СТ

Таким образом, результаты ИКС и ЯМР анализов подтверждают приведенную химическую структуру сополимеров АПГ-СТ и МПГ-СТ. Некоторые физико-химические свойства сополимеров представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, вязкость сополимеров, определенная по шариковому вискозиметру, зависит от соотношения компонентов олигомер:стирол и молекулярной массы олигомера.

Синтезированные сополимеры, благодаря наличию различных функциональных групп, были испытаны в качестве клеящих материалов. Изменяя мольные соотношения АПГ-СТ и МПГ-СТ можно получать системы с различными адгезионными свойствами в зависимости от назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе* / А.А. Берлин, Г.В. Королев, Т.Я. Кефели, Ю.М. Сивергин. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
2. *Авт. свид. 181798, СССР*, Способ получения олигомеров // А.А. Берлин, Н.Г. Матвеева, Э.С. Панкова, Э.С. Мамедова. – Оpubл. 1967. – Б.И. № 4. – 4 с.
3. *Берлин А.А., Матвеева Н.Г., Панкова Э.С.* Способ получения диметакрилатполитетра-метиленгликолей // Высокомолекул. соед. Сер. А9. – 1967. – С.1325.
4. *Берлин А.А., Матвеева Н.Г., Мамедова Э.С.* Синтез диметакрилатолигодиэтиленгликоль-формалей // Высокомолекул. соед. Сер. А9. – 1967. – С.1330-1334.
5. *Берлин А.А., Белова Г.В.* Термическая и термоокислительная стабильность полимеров с системой сопряжения // Успехи химии и физики полимеров. – М.: Химия. – 1970. – С.3-45.
6. *Асланов Ч.С.* Синтез полимеризационноспособных олигомеров пропиленоксида и сополимеров на их основе: Дис...канд. хим. наук. – Баку: ВНИИОлефин, 1985. –145 с.
7. *Исследование реакции олигомеризации эпихлоргидрина в присутствии акриловой кислоты методом ИК-спектроскопии* / Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А., Салаева З.Ч. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С.70-78.
8. *Мономеры и полупродукты на основе низких олефинов* / Мамедова Э.С., Тагиев Р.Б., Асланов Ч.С. и др. / Сборн. научн. трудов ВНИИОлефин. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. – 1989. – С.48-58.
9. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 412 с.
10. *Хэм Д.* Соплимеризация под редакцией Катанова В.А. – М.: Химия, 1971. – 615 с.
11. *Лавров Н.А., Николаев А.Ф.* Синтез и закономерности полимеризации и сополимеризации 2-оксиметилметакрилата» (обзор) // Пластмассы. – 1984. – № 4. – С.10-12.

Поступила в редакцию 12.12.2012