

НОВЫЕ ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ОЛИГОМЕРАХ

А. Е. Тарасов*, В. П. Лодыгина, В. В. Комратова,
М. А. Горбунова*, Э. Р. Бадамшина

УДК 535.34;541.64:542.954

Институт проблем химической физики Российской АН,
142432, Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семенова, 1;
e-mail: atarasov@icp.ac.ru, zav@icp.ac.ru

(Поступила 8 июня 2016)

На примере азидозамещенных олигооксетандиолов разработаны методы определения концентрации гидроксильных групп в олигомерах и проведено их сопоставление. Показано, что наиболее удобным для замещенных олигооксетандиолов является ИК-спектральный экспресс-метод, преимущества которого — высокая точность, хорошая воспроизводимость, быстрота анализа и низкая чувствительность к содержанию влаги. Принципы, лежащие в основе данных методов, пригодны для разработки методик определения содержания гидроксильных групп в олигомерах и полимерах различной химической природы.

Ключевые слова: замещенный олигооксетандиол, гидроксильная группа, ИК спектроскопия.

Various methods have been developed and compared for determining the concentration of hydroxyl groups in oligomers on the basis of azidesubstituted oligooxetane diols. The IR spectroscopic express method is the most convenient for substituted azidesubstituted oligooxetane diols. The advantages of this method are its high precision, good reproducibility, fast analysis, and low sensitivity to moisture. The principles underlying the developed methods are suitable for the development of other methods for determining the content of hydroxyl groups in oligomers and polymers of different chemical nature.

Keywords: azidesubstitute oligooxetane diol, hydroxyl group, IR-spectroscopy.

Введение. Олигомеры, содержащие гидроксильные (ОН-) группы на концах полимерной цепи, широко используются в качестве прекурсоров при получении различных полиуретанов [1]. Исследования кинетики уретанообразования и синтез полиуретанов с контролируемым набором физико-механических характеристик предъявляют определенные требования к олигомерам в плане молекулярно-массовых параметров, функциональности по концевым ОН-группам и их содержанию [2—4].

Определение концентрации ОН-групп химическим методом основано на использовании характерных для них химических реакций, которые должны протекать количественно. Анализ на содержание ОН-групп (C_{OH} , мас.%) традиционно проводят, используя реакции ацилирования, из которых наиболее распространена реакция ацетилирования, а также может использоваться реакция этерификации ОН-групп анализируемого образца с ледяной уксусной кислотой в присутствии трехфтористого бора или серной кислоты [5, 6].

Подчеркнем, что указанные методы мало подходят для определения содержания концевых ОН-групп олигомеров и полимеров вследствие слишком низких их концентраций в образцах. Поэто-

NEW IR-SPECTROSCOPIC METHODS FOR DETERMINING OF THE HYDROXYL GROUPS CONTENT IN THE OLYGOMERS

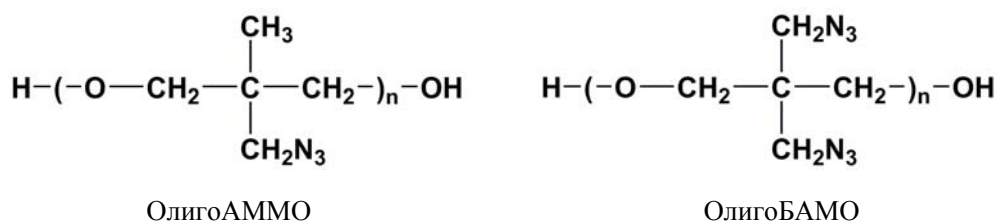
A. E. Tarasov*, V. P. Lodygina, V. V. Komratova, M. A. Gorbunova*, E. R. Badamshina (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Prosp., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia; e-mail: atarasov@icp.ac.ru, zav@icp.ac.ru)

* Автор, с которым следует вести переписку.

му в [7] для определения концентрации ОН-групп на примере олигобутадиендиолов (ОБД) разработан метод двойного обратного титрования с участием изоцианата (далее — изоцианатный), обладающий хорошей чувствительностью к малому содержанию ОН-групп в веществе. Кроме того, для этих методов характерна высокая чувствительность к присутствующей в системе влаге, особенно влажности образца. В то же время при определении изоцианатным методом концентрации ОН-групп в азидозамещенных олигооксетандиолах (АООД), используемых для получения высокоэффективных полиуретановых материалов [5, 8], оказалось, что в ходе анализа протекают неуставленные побочные реакции, в результате чего отсутствует воспроизводимость результатов измерений. Кроме того, общим недостатком всех методов, связанных с проведением химических реакций, является их относительная длительность.

Цель настоящей работы — разработка новых, по возможности точных и быстрых методик определения содержания малых количеств ОН-групп в полимерах, в частности АООД.

Эксперимент. В качестве объектов исследования выбраны олигооксетандиолы с симметрично (олиго-3,3-бис-(азидометил)оксетандиол, олигоБАМО) и несимметрично (олиго-3-метил-3-азидометил-оксетандиол, олигоАММО) расположенными азидометильными группами:



Олигомеры синтезированы катионной полимеризацией соответствующих мономеров под действием эфира трифтористого бора в присутствии передатчика цепи — этиленгликоля [9]. Метиленхлорид очищали по стандартной методике [10]. Добавки стабилизатора (спирта) удаляли обработкой 1,6-гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) с последующей перегонкой. Чистоту растворителя контролировали методом ИК спектроскопии. ИК спектры зарегистрированы на FTIR-спектрофотометре Bruker Alpha (шаг сканирования 2 см^{-1} , диапазон $4000\text{—}1050\text{ см}^{-1}$, 56 сканов). Измерения проведены в кюветах с окнами из CaF_2 .

Результаты и их обсуждение. Метод 1 (изоцианатный) был разработан ранее для определения концентрации ОН-групп в ОБД [7]. Он основан на количественном взаимодействии концевых ОН-групп полимера с *m*-хлорфенилизоцианатом (ХФИ) в присутствии катализатора триацетилацетоната железа ($C_{\text{кат}} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и состоит из следующих стадий. Проводится реакция уретанообразования в течение 1—2 ч при 40°C , причем изоцианат берется в избытке по отношению к возможному содержанию ОН-групп в полимере, растворенном в толуоле. После этого количество непрореагировавшего ХФИ определяется по модифицированному методу Стагга [11]: к реакционной массе добавляется 10 мл раствора дибутиламина (ДБА) в толуоле (концентрация ~ 0.2 моль/л). После выдержки в течение 10 мин, когда весь изоцианат израсходуется на реакцию с ДБА, добавляется 30 мл ацетона, 20 мл толуола (для гомогенизации реакционной массы при титровании), индикатор бромкрезоловый зеленый и остаток ДБА оттитровывается 0.1*N*-соляной кислотой до изменения окраски от синей к желтой. Параллельно проводится холостой опыт аналогично вышеописанному, но без добавления изоцианата. Содержание ОН-групп (мас.%) в полимере рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ОН}} = 1.7[1000m_{\text{изоц}}/M_{\text{изоц}} - 0.1(V_{\text{хол}} - V_{\text{раб}})]/m_{\text{пол}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{изоц}}$ и $m_{\text{пол}}$ — массы изоцианата и полимера (г); $M_{\text{изоц}}$ — молярная масса изоцианата (г/моль); $V_{\text{хол}}$ и $V_{\text{раб}}$ — объемы раствора HCl , затраченного на титрование холостого и рабочего растворов (мл). Исходные концентрации растворов анализируемого полимера и изоцианата рассчитываются с учетом оценочного содержания ОН-групп в образце и раствора ДБА в толуоле.

Выполненные исследования позволяют сделать вывод, что метод 1 применим к достаточно разнообразным гидроксилсодержащим олигомерам и полимерам при условии их хорошей растворимости в толуоле, которую можно регулировать заменой растворителя с небольшой коррекцией условий анализа. К недостаткам этого метода можно отнести ощутимый расход растворителя и реагентов, а также временные затраты. Ошибка определения ОН-групп $\leq 2\%$. Следует подчеркнуть, что точность анализа, воспроизводимость результатов существенно зависят от наличия или отсутствия по-

бочных реакций, с чем мы столкнулись при определении содержания ОН-групп в АООД методом 1. Оказалось, что на стадии титрования непрореагировавшего ДБА протекают неуставленные побочные реакции, что побудило нас к разработке новых методов определения ОН-групп в АООД.

Метод 2. Анализ проводится аналогично изоцианатному методу до стадии установления количества непрореагировавшего изоцианата, которое определяется не по методу Стагга, а с помощью количественной ИК спектроскопии, с использованием полосы поглощения, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям NCO-группы ($\nu_{\text{NCO}} \sim 2270 \text{ см}^{-1}$). При этом вместо ХФИ взят менее чувствительный к влаге ГМДИ, а в качестве растворителя — метиленхлорид, обеспечивающий лучшую растворимость АООД, в качестве катализатора — триацетилацетонат железа ($C_{\text{кат}} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Этот метод позволяет значительно уменьшить расход реагентов, так как требуемое для анализа количество раствора не превышает 2—3 мл, в отличие от изоцианатного, где расходуется 60 мл растворителя. Ошибка определения ОН-групп этим методом $\leq 2 \%$.

Содержание ОН-групп рассчитывается следующим образом:

$$C_{\text{ОН}} = 1700(C_{\text{NCO}_0} - \Delta D_{\text{NCO}}/\Delta l \epsilon_{\text{NCO}})/C_{\text{АООД}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ОН}}$ — концентрация ОН-групп в АООД (мас. %); C_{NCO_0} — исходная концентрация NCO-групп диизоцианата в растворе (г-экв/л); ΔD_{NCO} — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения $\nu_{\text{NCO}} \sim 2270 \text{ см}^{-1}$; Δl — толщина кюветы (см); ϵ_{NCO} — предварительно определенный коэффициент молярной экстинкции при $\nu_{\text{NCO}} \sim 2270 \text{ см}^{-1}$ (л/г-экв · см); $C_{\text{АООД}}$ — концентрация анализируемого полимера в растворе (~ 20 г/л). Однако даже использование ГМДИ не исключает возможности протекания реакции мочевинообразования при взаимодействии изоцианатных групп ГМДИ с водой, что, естественно, снижает точность анализа. В этом случае для определения содержания ОН-групп в АООД можно взять концентрацию уретановых групп, образующихся в результате взаимодействия концевых ОН-групп олигомера с NCO-группами диизоцианата, что позволяет исключить влияние на точность анализа влажности образца и воды, присутствующей в системе (метод 3).

Метод 3 требует дополнительного определения коэффициента молярной экстинкции для аналитической полосы уретановой группы (обычно $\nu_{\text{C=O}} \approx 1720\text{—}1740 \text{ см}^{-1}$), для чего в максимально сухих условиях проводится реакция уретанообразования АООД (олигоБАМО и олигоАММО) с ГМДИ при $C_{\text{ОН}} > C_{\text{NCO}}$ до полного исчерпания изоцианатных групп, что обеспечивает равенство концентраций образовавшихся уретановых и исходных изоцианатных групп. С учетом оптической плотности для аналитической полосы уретановой группы (обычно $\nu_{\text{C=O}} \approx 1720\text{—}1740 \text{ см}^{-1}$) находится коэффициент молярной экстинкции (ϵ) в растворителе, не имеющем собственных полос в этой области, и определяется содержание ОН-групп в любом образце АООД по формуле:

$$C_{\text{ОН}} = (1700\Delta D_{\text{C=O}}/\Delta l \epsilon_{\text{C=O}})/C_{\text{АООД}}, \quad (3)$$

где $\Delta D_{\text{C=O}}$ — оптическая плотность полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}} \approx 1720\text{—}1740 \text{ см}^{-1}$; Δl — толщина кюветы (см); $\epsilon_{\text{C=O}}$ — коэффициент молярной экстинкции $\nu_{\text{C=O}} \sim 1720 \text{ см}^{-1}$ (л/г-экв · см).

Ошибка определения ОН-групп $\leq 1\text{—}2 \%$. Тем не менее использование этого метода сопряжено с проведением химических реакций, что требует значительного времени на выполнение анализа и, пусть небольшого, расхода дополнительных реагентов. В связи с этим разработан ИК-спектральный экспресс-метод (метод 4) определения содержания ОН-групп в АООД без проведения химической реакции.

Метод 4 подразумевает построение калибровочных зависимостей. С этой целью синтезированы образцы АООД (калибровочные стандарты), содержание ОН-групп в которых определено независимым методом 3 (табл. 1), хотя можно использовать и метод 2. Далее зарегистрированы ИК спектры растворов всех приведенных стандартов в метиленхлориде.

Как видно из представленных типичных ИК спектров (рис. 1), ОН-группа АООД в растворе данной концентрации присутствует в виде свободных (ОН_f) групп и ассоциатов, образованных посредством внутримолекулярной водородной связи ($\text{ОН}_{\text{ас}}$). Анализ ИК спектров свидетельствует, что соотношение между оптическими плотностями полос поглощения свободной и ассоциированной ОН-групп ($\Delta D_{\text{ОН}_f}/\Delta D_{\text{ОН}_{\text{ас}}}$) практически не изменяется при уменьшении концентрации полимера в растворе ниже определенных значений. Этот результат — следствие того, что внутримолекулярные ассоциаты мало подвержены разрушению при разбавлении, а межмолекулярные практически отсутствуют. В ходе отработки методики установлено, что для растворов олигоАММО и олигоБАМО в метиленхлориде их концентрации для анализа не должны превышать 100—120 г/л.

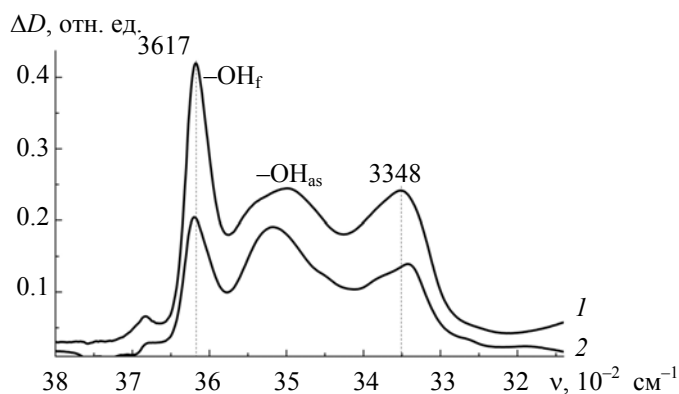


Рис. 1. Типичные ИК спектры растворов олигоБАМО (1) и олигоАММО (2) в метиленхлориде ($C_{\text{АООД}} \sim 70$ г/л)

На постоянство отношения $\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{ОН}_{\text{as}}}$ может также влиять молекулярная масса олигомера [12, 13]. Так, в [13] установлено, что это отношение в олигоэтиленоксидах остается постоянным в интервале молекулярных масс (ММ) ~ 1000 — 20000 Д. В то же время на примере ОБД показано, что отношение числа ассоциированных ОН-групп к числу свободных перестает возрастать при $\text{ММ} > 2000$ Д [13]. В рамках данной работы не удалось установить, при каких значениях ММ АООД отношение $\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{ОН}_{\text{as}}}$ начинает изменяться. Однако можно с уверенностью утверждать, что это отношение практически постоянно для $\text{ММ}_{\text{олигоБАМО}} > 800$ Д, $\text{ММ}_{\text{олигоАММО}} > 600$ Д (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Характеристики АООД, выбранных в качестве калибровочных

M_n	M_w	$C_{\text{ОН}}, \text{мас.}\%$	M_n	M_w	$C_{\text{ОН}}, \text{мас.}\%$
ОлигоАММО			ОлигоБАМО		
2500	3200	1.21	2800	4600	1.16
2300	2900	1.38	3600	5600	1.20
2100	2700	1.42	3500	5600	1.23
2000	2400	1.55	1200	2100	1.86
1200	1700	2.02	1300	1700	1.97
1000	1300	2.50	1200	2000	2.42
1000	1300	2.55	1000	1200	2.94
1300	2000	2.60	1100	1300	3.05
1000	1300	2.70	1100	1300	3.07
1000	1300	2.96	1000	1500	3.09
600	800	3.16	800	900	3.22

Постоянство соотношения между оптическими плотностями полос поглощения ОН_f и ОН_{as} и вытекающая из этого пропорциональность между оптической плотностью полосы поглощения ОН_f и общей концентрацией ОН-групп олигомера позволяют построить калибровочную зависимость для определения содержания ОН-групп в АООД. При этом для исключения ошибок, связанных с неточностями при расчете концентрации растворов олигомеров, целесообразно использовать отношение $\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{N}_3}$ оптических плотностей полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям свободной ОН-группы ($\nu_{\text{ОН}_f} = 3617$ и 3619 см^{-1} для олигоБАМО и олигоАММО), и связанными с группой N_3 полосами поглощения при 3348 см^{-1} для олигоБАМО и 3343 см^{-1} для олигоАММО. Полученные калибровочные зависимости отношения оптических плотностей ($\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{N}_3}$) от массовой доли ОН-групп ($C_{\text{ОН}}, \text{мас.}\%$) для АООД приведены на рис. 2.

Таким образом, проведя один раз предварительные эксперименты по построению калибровочных зависимостей, можно затем быстро и точно (относительная ошибка определения содержания ОН-групп $\sim 1\%$) установить концентрацию ОН-групп в анализируемых образцах АООД. Для этого необходимо:

- 1) приготовить раствор образца АООД в метилхлориде концентрацией 50—100 г/л;
- 2) зарегистрировать ИК спектр раствора этого образца в той же кювете, которая использовалась для регистрации ИК спектров стандартов ($\Delta l \approx 0.06$ см);
- 3) по полученному ИК спектру рассчитать оптические плотности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям свободной ОН-группы ($\nu_{\text{ОН}_f} = 3617$ и 3619 см^{-1} для олигоБАМО и олигоАММО) и связанной с группой N_3 полосы поглощения при $\nu_{\text{N}_3} = 3348$ и 3343 см^{-1} для олигоБАМО и олигоАММО;
- 4) определить содержание ОН-групп ($C_{\text{ОН}}$, мас.%) в олигоБАМО и олигоАММО по калибровочным зависимостям (рис. 2) или по формулам:

$$C_{\text{ОН}}(\text{олигоБАМО}) = (\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{N}_3}) / 0.760, \quad C_{\text{ОН}}(\text{олигоАММО}) = (\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{N}_3}) / 0.721, \quad (4)$$

где 0.760 и 0.721 — коэффициенты, рассчитанные с использованием тангенса угла наклона калибровочных зависимостей (рис. 2).

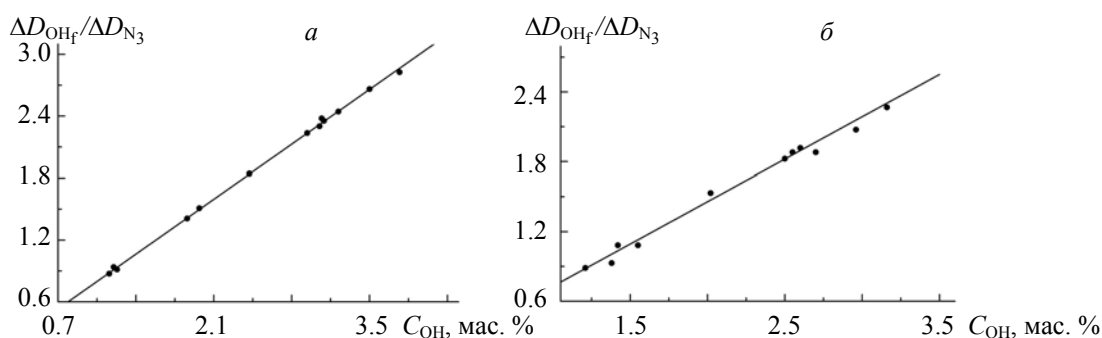


Рис. 2. Зависимость отношения между оптическими плотностями полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям свободной гидроксильной группы ОН_f и комбинированным колебаниям группы N_3 ($\Delta D_{\text{ОН}_f} / \Delta D_{\text{N}_3}$), от концентрации гидроксильных групп для олигоБАМО (а) и для олигоАММО (б)

Метод 5. Этот ИК-спектральный экспресс-метод определения содержания ОН-групп в АООД отличается от предыдущего использованием полярных растворителей, что необходимо для образцов, не растворимых в хлоралканах. В молекулах полярных апротонных растворителей (ТГФ, ацетонитриле, этил- или бутилацетате, *N*-метилпиrolлидоне и т. д.) присутствует сильная протоноакцепторная группа, взаимодействующая с ОН-группой анализируемого полимера. При этом в ИК спектре АООД в области поглощения ОН-групп присутствует только одна полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп, взаимодействующих с полярной группой используемого растворителя (рис. 3).

Для определения содержания ОН-групп предварительно находят коэффициент молярной экстинкции ($\epsilon_{\text{ОН}}$), оперируя оптической плотностью для аналитической полосы ОН-группы ($\nu_{\text{ОН}} \approx 3430$ и

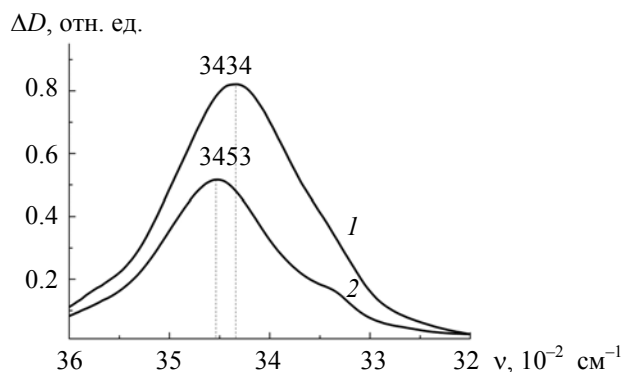


Рис. 3. ИК спектры растворов олигоБАМО (1) и олигоАММО (2) в ТГФ, типичные для полимеров при определении ОН-групп экспресс-методом 5

$\approx 3450 \text{ см}^{-1}$ для олигоБАМО и олигоАММО) и концентрацией ОН-групп в образцах, определяемой независимым методом (например, методом 3).

Анализ заключается в следующем. Готовится раствор образца известной концентрации (50—60 г/л). Регистрируется ИК спектр этого раствора в той же кювете (толщиной $\leq 0.06 \text{ см}$), которая использовалась для определения $\epsilon_{\text{ОН}}$. Концентрация ОН-групп в АООД рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ОН}} = (1700\Delta D_{\text{ОН}}/\Delta l\epsilon_{\text{ОН}})/C_{\text{АООД}}, \quad (5)$$

$\Delta D_{\text{ОН}}$ — оптическая плотность полосы поглощения $\nu_{\text{ОН}} \approx 3400\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$; Δl — толщина кюветы (см); $\epsilon_{\text{ОН}}$ — предварительно определенный коэффициент молярной экстинкции $\nu_{\text{ОН}} \sim 3400\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ (л/г-экв · см); $C_{\text{АООД}}$ — концентрация анализируемого АООД в растворе (г/л). Ошибка определения ОН-групп $\leq 3 \%$.

Заключение. Сопоставление пяти методов определения концентрации гидроксильных групп в полимерах позволяет выявить их положительные и отрицательные стороны. Метод 1 демонстрирует пригодность для большого класса гидроксилсодержащих олигомеров и полимеров различной природы, за исключением АООД, однако характеризуется значительной длительностью проведения анализа, относительно большим расходом реагентов, чувствительностью к содержанию влаги. Разработанные для определения концентрации ОН-групп в АООД методы 2—5 в той или иной мере лишены этих недостатков. Так, при использовании методов 2 и 3 уменьшается время, затраченное на анализ, и снижается расход реагентов. Точность метода 3 к тому же практически не зависит от присутствия влаги, он очень удобен для определения содержания гидроксильных групп в полимерах, выступающих в роли калибровочных стандартов для экспресс-методов 4 и 5. Достоинство последних — высокая точность, малые временные затраты, небольшой расход растворителя и анализируемого полимера с возможностью использования растворов для дальнейшего анализа другими методами. Принципы, лежащие в основе разработанных методов, пригодны для определения содержания гидроксильных групп не только в АООД, но и в олигомерах и полимерах различной химической природы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-01041 офи-м).

- [1] J. H. Saunders, K. C. Frish. Polyurethanes. Chemistry and Technology. I. Chemistry, New York, London, J. Wiley and Sons (1962) 41—58
- [2] E. V. Stovbun, V. P. Lodygina, E. R. Badamshina, V. A. Grigor'eva, I. V. Doronova, S. M. Baturin. Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties, Eds. B. A. Rozenberg, G. M. Sigalov, London and New York, Taylor & Francis (2002) 129—138
- [3] М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, Е. В. Стовбун, Э. Р. Бадамшина, Ю. М. Михайлов. Высокомол. соед., Сер. Б, **53**, № 9 (2011) 1642—1647 [M. A. Zaverkina, V. P. Lodygina, E. V. Stovbun, E. R. Badamshina, Yu. M. Mikhailov. Polym. Sci., B, **53**, N 9-10 (2011) 505—510]
- [4] М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, Э. Р. Бадамшина. Журн. прикл. спектр., **81**, № 1 (2014) 11—18 [M. A. Zaverkina, V. P. Lodygina, E. R. Badamshina. J. Appl. Spectr., **81**, N 1 (2014) 7—14]
- [5] S. Siggia, J. G. Hanna. Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups, New York, Chichester, Brisbane, Torino, J. Wiley and Sons (1979) 17—79
- [6] Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. Анализ конденсационных полимеров, Москва, Химия (1984) 91
- [7] М. П. Гафурова, В. А. Григорьева, В. П. Лодыгина, Г. И. Черный, В. В. Комратова, С. М. Батурин. Высокомол. соед., А, **24**, № 4 (1982) 858—864
- [8] Ю. М. Михайлов, Э. Р. Бадамшина. В кн.: “Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства”, Черноголовка, ГосНИИ “Расчет” (2008) 32—43
- [9] А. Е. Тарасов, Я. И. Эстрин, О. М. Ольхова, В. П. Лодыгина, Э. Р. Бадамшина. Высокомол. соед., Б, **52**, № 3 (2010) 515—521 [A. E. Tarasov, Ya. I. Estrin, O. M. Ol'khova, V. P. Lodygina, E. R. Badamshina. Polym. Sci. B, **52**, No. 3 (2010) 144—150]
- [10] A. Weissberger, E. Proskauer, J. Riddick, E. Toops. Organic Solvents. Technique of Organic Chemistry, VIII, New York and London, Interscience Publishers (1955)
- [11] P. Stagg. Analyst, **71**, N 844 (1946) 557
- [12] G. Langbein. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, B, **203**, N 1 (1965) 1—7
- [13] Е. Г. Атовмян, В. П. Лодыгина, Т. Н. Федотова. Высокомол. соед., А, **25**, № 8 (1983) 1649—1654