

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОПИРРОЛОНОВ  
И ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНОВ

*Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, А. А. Беляев,  
А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. М. Савинова,  
В. И. Теренин*

Полимеры «лестничного» строения, такие как полибензимидазопирролоны [1], полибензимидазофенантролины [2] и полихиноксалины [3], относятся к наиболее термостойким органическим полимерам. В настоящей работе представлены результаты исследования процессов термической и термоокислительной деструкции ряда полибензимидазопирролонов (пирроны) и ряда полибензимидазофенантролинов (полифенантролины).

Кроме анализа зависимости термостойкость — химическое строение, большое внимание в данной работе удалено вопросу о степени и характере влияния химической дефектности полимерной цепи, возникающей из-за неполной циклизации амидоаминокислотных звеньев.

## Экспериментальная часть

Химическое строение исследованных полимеров вместе с указанием метода их синтеза и обозначениями, которые использованы в дальнейшем изложении, представлены в табл. 1.

Для синтеза пирронов использовали 3,3'-диаминонензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид и диангидриды пиромеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот. Для синтеза полифенантролинов использовали те же самые диамины и диангидриды 1,4,5,8-нафтальнтетракарбоновой кислоты. Все мономеры перед синтезом очищали вакуумной перегонкой или двойной перекристаллизацией.

Синтез полимеров проводили двумя методами, подробно описанными в литературе. По первому методу [4, 5] получали полиамидоаминокислоту поликонденсацией тетраамина и диангидрида тетракарбоновой кислоты в диметилацетамиде (ДМА) при 20°. Полиамидоаминокислоту выделяли из раствора осаждением полимера, после чего проводили термическую циклодегидратацию в вакууме  $10^{-3}$  мм по ступенчатому режиму: по 1 часу при 100, 200 и 300° и 2 часа при 350°. По второму методу [6] полимеры получали одностадийной поликонденсацией соответствующих мономеров в 116%-ной полифосфорной кислоте (ПФК) при 180—200°. Полученные полимеры прогревали в вакууме при 350° в течение 2 час. с целью более полной циклизации.

Подбор условий термической циклодегидратации полимеров и изучение кинетики процесса проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в области 700—3800  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы полимеров таблетировали с КBr. Кинетику термического разложения полимеров в вакууме изучали по методу газовыделения [7, 8]. В изотермических условиях нагревания полимеров ( $\pm 1^\circ$ ) фиксировали скорость выделения и суммарное количество газообразных продуктов деструкции. Соответствующей обработкой ряда таких кривых, снятых при различных температурах, получали экспоненциальные зависимости скорости термического разложения полимера от температуры, которые и служили критерием термостойкости полимеров. Для исследования продуктов термической деструкции полимеров проводили постадийный пиролиз полимеров на установке, описанной в [8], с последующим количественным анализом летучих продуктов на масс-спектрометре МИ-1305.

Устойчивость полимеров к термоокислительной деструкции оценивали методом термогравиметрического анализа на дериватографе, для чего фиксировали убыль в весе полимеров в условиях изотермического и линейного (9 град/мин) нагревания полимера на воздухе.

Таблица 1  
Химическое строение и термостойкость исследованных полимеров

Обозначение полимера	Строение элементарного звена	Метод синтеза	$\eta_{\text{sp}}$ в ионц. $\text{H}_3\text{S}\text{O}_4$ при 20°	Деструкция в вакууме		Деструкция на воздухе	
				$T_{\text{разл}}^*$ , °C	$E_a^{**}$ , ккал/моль	$\Delta W_{400}^{***}$ , %	$\Delta W_{600}^{****}$ , %
ПИ-1		ПФК	0,52	468	25	3,5	8,0
ПИ-2		ПФК	0,93	444	47(20)	11,0	11,0
ПИ-3		ДМА	0,5	419	37	27,0	29,0
ПИ-4		ДМА	0,81	412	29	18,5	29,0
ПИ-5		ДМА	0,36	409	26	47,0	18,0
ПИ-6		ДМА	0,81	439	33	27,0	24,5
ПИ-7		ДМА	0,81	446	29	—	—
ПФ-1		ПФК	1,06	567	35	3,0	3,5
ПФ-2		ПФК	0,81	535	27	7,0	6,0
ПФ-3		ДМА	—	518	29	11,6	6,0
ПФ-4		ПФК	1,03	444	28	13,0	12,5
ПФ-5		ДМА	0,2	420	39(14)	—	—

\* Т разл — температура, при которой скорость термического разложения составляла 0,5 моль газа/(осново-моль)·час.

\*\* Для некоторых полимеров зафиксированы два значения  $E_a$ . Значение в скобках дано для низкотемпературной области деструкции.

\*\*\*  $\Delta W_{400}$  — потеря в весе при изотермическом нагревании образца при 400°, 6 час.

\*\*\*\*  $\Delta W_{600}$  — потеря в весе при динамическом нагревании образца до 600° со скоростью 9 град./мин.

## Результаты и их обсуждение

**Влияние химического строения.** Как видно из рис. 1, наибольшей термостойкостью обладают ПИ-1, содержащий в своей цепи лишь фенильные и азопирролоновые звенья, и ПФ-1, содержащий последовательно чередующиеся дифенильные, азофенантролиновые и нафтилиновые звенья. Введение в полимерную цепь «шарнирных» атомов и групп ( $-O-$  и  $-SO_2-$ ) существенно понижает термостойкость как пирронов, так и полифенантролинов. Этот эффект наблюдался ранее при исследовании процессов терми-

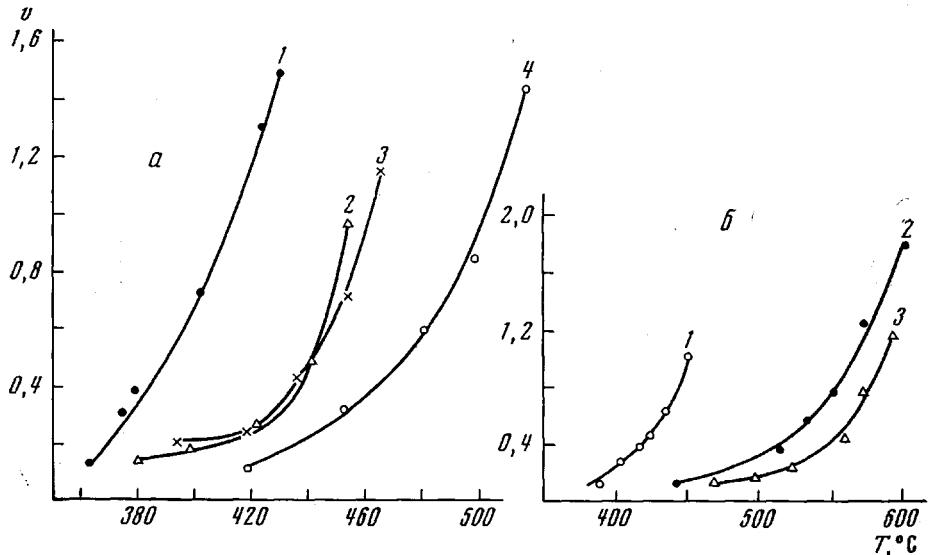


Рис. 1. Зависимость скорости термического разложения  $v$  (моляр газообразных продуктов на осново-моль полимера в час) от температуры для ряда пирронов (a) и полифенантролинов (б):

a: 1 — ПИ-4; 2 — ПИ-2; 3 — ПИ-7; 4 — ПИ-1; б: 1 — ПФ-4; 2 — ПФ-2; 3 — ПФ-1

ческого распада ароматических полиамидов [8] и полиимидов [9] различного строения и носит, вероятно, общий характер.

С большой степенью достоверности можно считать, что введение в пирроны и в полифенантролины группы  $SO_2$  приводит к появлению в полимерной цепи «слабой» связи  $C_{\text{арил}} - S$ , термическая устойчивость которой лежит в пределах 400—450° [10]. Об этом же свидетельствуют полученные кинетические параметры процессов деструкции пирронов и полифенантролинов, содержащих группу  $SO_2$  (табл. 1, рис. 1), а также состав продуктов термического разложения этих полимеров. Как видно из табл. 2, основными летучими продуктами являются соединения, содержащие серу ( $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ).

Понижение термостойкости пирронов и полифенантролинов при введении в их цепь эфирного кислорода вероятнее всего связано с возрастанием гибкости макромолекул и с существенным возрастанием молекулярной подвижности в ПИ-7 и ПФ-2 при высоких температурах по сравнению с ПИ-1 и ПФ-1.

О влиянии жесткости макромолекулы на термостойкость полимера свидетельствует и сопоставление зависимостей  $v = f(T)$  для ПИ-1 и ПФ-1 (рис. 1). Наличие в ПФ-1 жестких нафтилиновых и азофенантролиновых звеньев приводит к возрастанию термостойкости этого полимера почти на 100° по сравнению с ПИ-1.

**Влияние химической дефектности.** Одной из наиболее существенных причин возникновения химической дефектности в полигетероариленах является специфика реакций внутримолекулярной циклодегидратации в ис-

Таблица 2

**Состав летучих продуктов постадийного пиролиза  
пирронов ПИ-2 и ПИ-4**

Продукты пиролиза *	ПИ-2			ПИ-4	
	440°, 60 мин.	470°, 30 мин.	502°, 10 мин.	380°, 30 мин.	425°, 20 мин.
CO <sub>2</sub>	13,2	7,6	8,3	17,2	10,7
CO	16,2	24,4	34,2	8,9	9,0
Вода	3,5	1,0	2,1	4,8	0,5
Бензол	—	—	—	—	—
HCN	0,7	0,1	0,2	1,0	0,3
H <sub>2</sub>	0,5	0,3	0,1	—	0,1
SO <sub>2</sub>	64,7	64,1	54,0	65,6	78,7
COS	0,3	0,5	0,9	0,6	0,5
CS <sub>2</sub>	0,9	2,0	0,2	1,9	0,2

\* Здесь и в табл. 3, 4 количество каждого продукта дано в мол. %.

Таблица 3

**Состав летучих продуктов постадийного пиролиза ПИ-1, ПФ-1 и модельного 1,2-бензоиленбензимидазола**

Продукты пиролиза	ПИ-1			ПФ-1		1,2-Бензоилен- бензимидазол	
	480°, 45 мин.	517°, 15 мин.	570°, 10 мин.	560°, 60 мин.	603°, 20 мин.	490°, 30 мин.	602° 10 мин.
CO <sub>2</sub>	84,0	61,0	14,0	40,0	38,8	12,2	0,9
CO	10,3	32,3	30,0	21,2	25,4	86,5	82,0
Вода	5,3	4,4	20,6	38,7	35,0	0,3	—
Бензол	—	—	0,1	—	—	0,4	5,4
HCN	0,3	1,7	13,5	—	0,7	0,1	0,1
H <sub>2</sub>	0,1	0,6	10,2	0,1	0,1	0,3	7,6
NH <sub>3</sub>	—	—	11,6	—	—	—	1,6
CH <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	2,2
Толуол	—	—	—	—	—	0,2	0,1
Бензонитрил	—	—	—	—	—	—	0,1

Таблица 4

**Состав летучих продуктов постадийного пиролиза полимеров ПИ-7, ПФ-2 и ПФ-3**

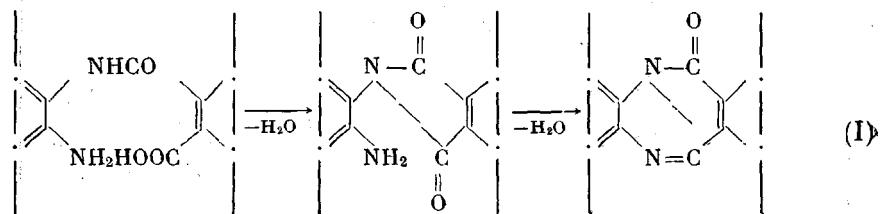
Продукты	ПИ-7			ПФ-2		ПФ-3	
	440°, 40 мин.	475°, 30 мин.	525°, 20 мин.	520°, 30 мин.	568°, 15 мин.	530°, 30 мин.	590°, 20 мин.
CO <sub>2</sub>	66,0	46,5	23,4	17,2	14,6	27,4	17,8
CO	15,6	37,0	46,5	15,2	40,7	23,4	40,1
H <sub>2</sub> O	17,0	15,6	22,0	63,2	35,8	43,6	30,0
Бензол	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
HCN	0,5	0,4	1,9	1,3	2,6	2,4	3,4
H <sub>2</sub>	0,6	0,3	6,1	3,0	6,2	3,0	8,6

ходных полимерных полупродуктах. По мере возрастания степени конверсии реакции циклодегидратации неизбежно резкое возрастание внутримолекулярной жесткости в цепи макромолекулы, что к тому же сопровождается и развитием внутримолекулярного сопряжения в протяженных блоках цепи. Все это создает реальные предпосылки для резкого сокращения конформационного набора системы, для возникновения дефектных участ-

ков в цепи, в которых из-за стерических препятствий становится невозможным взаимовыгодное расположение функциональных групп, участвующих в образовании цикла. Наличие большего или меньшего числа исцаплизованных звеньев в полигетероариленах приводит, во-первых, к появлению слабых, как правило, амидных связей в цепи, а во-вторых, эти звенья являются источником образования воды при термическом распаде полимера, что создает возможности для развития совокупности гидролитических реакций.

Результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов постадийного пиролиза наиболее жестких из исследованных полимеров, а именно ПИ-1 и ПФ-1 (табл. 3), а также полимеров ПИ-7, ПФ-2 и ПФ-3 (табл. 4), содержащих дифенилоксидные группировки, убедительно свидетельствуют о протекании гидролитических процессов распада этих полимеров. Большие выходы  $H_2O$  и  $CO_2$  в летучих продуктах пиролиза свидетельствуют о том, что в исследованных интервалах температур реакции гидролитического механизма являются основными, что позволяет объяснить столь низкие энергии активации  $E_a$ , полученные при термической деструкции как пирронов, так и полифенантролинов.

Внутримолекулярная циклогидратация поламиноамидокислот и превращение их в пирроны и полифенантролины осложняется рядом факторов. Во-первых, как показало изучение процесса циклизации исследованных полимеров методом ИК-спектроскопии, превращение исходного амидааминоокислотного звена в пирролоновый или азофенантролиновый цикл проходит в две стадии. Вначале образуется аминоимидное звено, а затем при взаимодействии аминогруппы с имидным циклом — конечная структура пирролонового или азофенантролинового звена

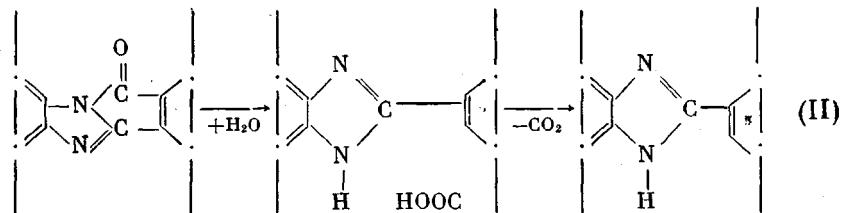


В частности, в ИК-спектрах пирронов в интервале 60–200° появляются и прогрессирующие растут полосы поглощения, характерные для имидных циклов, — 1780, 1380 и 730  $cm^{-1}$ . При дальнейшей термообработке в интервале 200–350° появляется интенсивная полоса 1770  $cm^{-1}$  (валентные колебания C=O в пирролоновом цикле) и максимум 1630  $cm^{-1}$  (валентные колебания связи C=N—). Вместо имидной полосы 730  $cm^{-1}$  возникает новая полоса, смещенная в область низких частот. Следует отметить, что двухстадийность процесса превращения амидааминоокислотного звена особенно четко проявляется в случае полимеров, содержащих шарнирные группы, и менее выражена в предельно жестких полимерах ПИ-1 и ПФ-1.

Промежуточная аминоимидная структура полимерной цепи уже является жесткой с ограниченным конформационным набором, в результате чего возникают стерические затруднения для реакции аминогруппы с имидным циклом. В правильности сделанного вывода убеждает то, что в процессе циклизации вплоть до 350° количество групп NH в полимере остается большим, если судить по поведению полосы 3400  $cm^{-1}$  в ИК-спектрах циклизованных полимеров. Учитывая, что в истинной химической структуре пирронов и полифенантролинов отсутствуют группы N—H, можно считать, что поглощение в области 3400  $cm^{-1}$  может служить качественной характеристикой химической дефектности этих полимеров. Как видно из рис. 2, а, для всех полимеров эта полоса поглощения имеет достаточную

интенсивность, т. е. в них велико количество дефектных звеньев. Для модельного соединения — 1,2-бензоиленбензимидазола (т. пл. 220°) наблюдается слабая полоса поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup>, а как видно из табл. 3, количество CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в летучих продуктах этого соединения незначительно, что может быть связано с относительной полнотой циклизации 1,2-бензоиленбензимидазола.

Второй причиной появления дефектности в цепях пирронов и полифенантролинов является специфичность обратной реакции гидролиза. Действительно, реакции циклодегидратации и гидролиза являются обратимыми. Однако если в случае пирронов и полифенантролинов двухстадийная реакция циклодегидратации выглядит так, как показано на схеме (I), то реакция гидролиза, вероятно, проходит следующим образом:



Большой выход CO<sub>2</sub> в летучих продуктах пиролиза полимеров (табл. 3 и 4), особенно на первых стадиях пиролиза, убеждает в большей вероятности гидролитического процесса, идущего по схеме II с образованием на первой стадии бензимидазольного цикла и карбоксильной группы с последующим декарбоксилированием группы HOOC на второй стадии, по сравнению с процессом, идущим по схеме, обратной схеме I. В последнем случае для образования одной молекулы CO<sub>2</sub> необходим двукратный гидролиз пирролонового цикла. Наличие интенсивной полосы 3400 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах циклизованных полимеров также объясняет существование дефектных бензимидазольных циклов.

Наконец, третьей причиной возникновения химической дефектности могут служить реакции межмолекулярного обмена. Неоднократно отмечалось [4, 11, 12], а также наблюдалось и в настоящей работе, что при синтезе пирронов и полифенантролинов образуются структурированные продукты, содержащие заметное количество гель-фракции. Несложно убедиться, что при образовании одного узла структурированной сетки получаются два дефектных соседних звена, в которых формирование пирролонового и азофенантролинового звеньев невозможно.

Большие надежды в плане получения полностью запикизованных лестничных полимеров возлагали на одностадийный синтез полимеров в ПФК при 180–200°. В этих условиях полимеры растворимы в ПФК, т. е. на первый взгляд устраняются трудности, связанные с ограниченным конформационным набором полимерных цепей в конденсированном состоянии.

Однако исследованные в настоящей работе три пары полимеров (табл. 1), полученных как в DMA с последующей термической циклизацией по ступенчатому режиму, так и в ПФК, позволили сделать вывод, что синтез полимеров в ПФК не дает существенных преимуществ как в степени циклизации, так и в термостойкости полученных полимеров. На рис. 2, б представлены ИК-спектры полифенантролина на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида. После синтеза в ПФК полимер имеет сильное поглощение в области 2200–3800 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о значительном содержании в полимере дефектных групп NH. Термическая обработка ПФ-2 при 400° позволяет доциклировать полимер, однако и в нем содержание групп NH велико. Термическую деструкцию полимеров, синтезированных в ПФК, проводили после предварительного их прогревания при 350–400°. Тем не менее, как видно из сопоставления летучих продуктов

пиролиза ПФ-2 и ПФ-3 (табл. 4), выделение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в обоих случаях весьма значительно, так что нельзя говорить о более полной циклизации полимеров, синтезированных в ПФК. Подобный же вывод сделан из сопоставления ИК-спектров полибензимидазолов, полученных в ПФК и в расплаве [13].

По выходу  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах пиролиза была оценена степень циклизации некоторых из исследованных полимеров. Для полимеров, синтезированных в ДМА с последующей термической циклизацией, было получено, что в ПИ-7 содержится 16, в ПФ-1 — 22 и в ПФ-3 — 36 % однократно зациклизованных циклов (типа аминоимидных). Эти результаты удовлет-

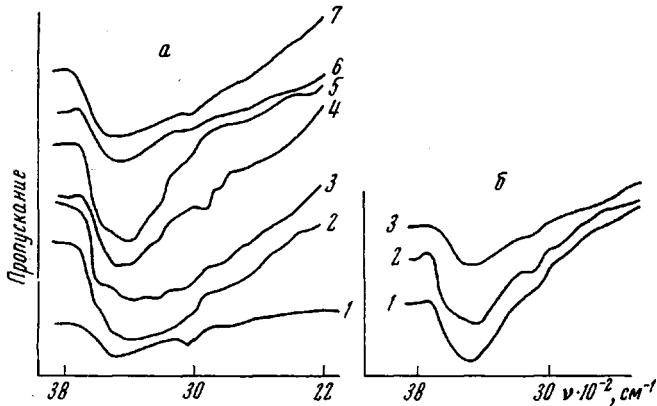


Рис. 2. ИК-спектры 1,2-бензоилбензимидазола (1), ПИ-1 (2), ПИ-3 (3), ПИ-7 (4), ПФ-5 (5), ПФ-3 (6) и ПИ-5 (7) после термической циклизации в вакууме при  $350^\circ$  (а) и ПФ-3 после циклизации при  $350^\circ$  (1), ПФ-2 после синтеза в ПФК при  $180^\circ$  (2) и после дополнительной обработки при  $400^\circ$  в течение 30 мин. (3) (б)

ворительно совпадают с оценкой степени циклизации по выходу  $\text{CO}_2$  для ряда пирронов, полученных в ДМА [14], а также с оценкой степени циклизации полимера ПИ-7, выполненной термодинамическими методами в работе [15]. Для полимера ПФ-2, полученного в ПФК и прогретого при  $400^\circ$ , содержание «дефектных» циклов, оцененное по выходу  $\text{H}_2\text{O}$ , составляет 32 %, т. е. ненамного меньше, чем для ПФ-3.

Термостойкость пирронов и полифенантролинов, полученных в ПФК, несколько выше, нежели у соответствующих полимеров, синтезированных в ДМА. Однако этот эффект не очень велик, что, возможно, связано с примерно равной дефектностью как у тех, так и у других полимеров.

Следует отметить, что условия синтеза полимеров в ПФК влияют, вероятно, на конечную степень циклизации пирронов и полифенантролинов. В работе [14] описан ПФ-1, синтезированный в ПФК с высокой степенью циклизации. Однако авторы не приводят подробных условий синтеза этого полимера.

На фоне интенсивных гидролитических процессов чрезвычайно сложно оценить характер гомолитических превращений полимеров при их деструкции. Амидные связи, имидные и бензимидазольные циклы менее устойчивы к гомолитическому распаду по сравнению с пирролоновыми и азофенантролиновыми циклами [16], поэтому при наличии дефектных звеньев в полимерах лестничного строения гомолитический распад в первую очередь должен проходить по этим слабым связям, тем самым понижая термостойкость полимеров.

Основным направлением гомолитических превращений пирронов и полифенантролинов является высокотемпературное декарбонилирование цикла с образованием сложной системы ненасыщенных бензоидных произ-

водных [17]. Спектры ЭПР пиролизованных образцов (узкие синглеты) обнаруживают высокое содержание парамагнитных центров ( $10^{18} - 10^{19}$  спин/г), а сами образцы являются коксоподобными. Следует отметить и заметное содержание в продуктах пиролиза полимеров HCN и H<sub>2</sub> (табл. 2—4), что должно связываться с глубокими химическими превращениями как пирролоповых и азофенантролиновых звеньев, так и фенильных звеньев полимерной цепи.

**Термоокисление полимеров.** Устойчивость пирронов и полифенантролинов к термоокислению также зависит от их химического строения. Из результатов, представленных на рис. 3, а также в табл. 1, видно, что

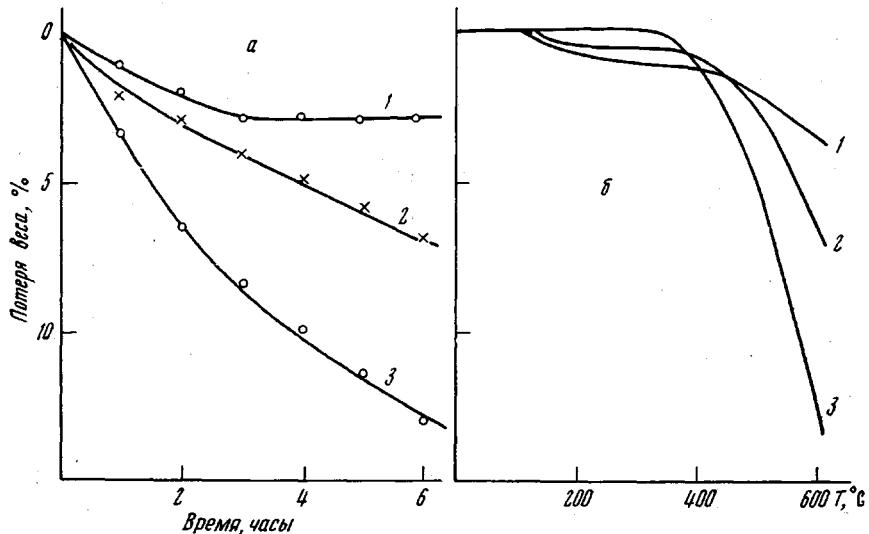


Рис. 3. Зависимость потери в весе от времени при изотермическом нагревании полифенантролинов при 400° на воздухе (а) и кривые ТГА, снятые при нагревании со скоростью 9 град/мин на воздухе (б): 1 — ПФ-1; 2 — ПФ-2; 3 — ПФ-4

чем выше термическая устойчивость полимеров в вакууме, тем выше и их термостойкость на воздухе. Такая корреляция обусловлена тем, что инициирование реакций окисления в полигетероариленах связано с начальным чисто термическим распадом полимерной цепи [17], т. е. кислород реагирует с активными центрами в цепи, вызывая окисление продуктов термического распада. Следует отметить, что уже при 400° пирроны и полифенантролины с шарнирными группами претерпевают существенные изменения, если проводится длительная экспозиция их на воздухе. Из сопоставления результатов (табл. 1) видно, что экспозиция при 400° в течение 6 час. дает примерно такой же эффект по потери веса, как и динамическое нагревание полимера до 600° со скоростью 9 град/мин. Следует отметить, что при температурах выше 500° окисление активных центров и распад полимеров идут с высокой скоростью, так что возможно глубокое окисление полимера с практически полной потерей веса. Такая особенность термоокисления пирронов и полифенантролинов при очень высоких температурах была отмечена в [17]. При термической деструкции в вакууме эти же полимеры образуют прочный и устойчивый коксовый остаток. Способность активных центров вступать при высоких температурах во взаимодействие с кислородом может оказаться существенным фактором, определяющим ресурс работоспособности изделий из лестничных полимеров в активных средах (воздух, кислород, озон).

## Выводы

1. Изучены процессы термического разложения в вакууме и термоокислительной деструкции полииимидаизопирролонов и полииимидафенантролинов.
2. Показано, что термическую устойчивость исследованных полимеров определяют их химическое строение и структурные особенности.
3. Установлено, что химическая дефектность полимерной цепи, существенно влияющая на термическую устойчивость и характер деструктивных превращений, возникает из-за недостаточной циклизации амидоаминоокислотных звеньев и реакций гидролиза пирролонового и фенантролинового циклов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
22 X 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Bell, G. F. Pezdirz. J. Polymer Sci., **B3**, 977, 1965.
2. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1777, 1968.
3. J. K. Still, E. Mainen, J. Polymer Sci., **B4**, 39, 1966.
4. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 3549, 1965.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., **A10**, 678, 1968.
6. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211, 1966.
7. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 275.
8. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., **A11**, 1930, 1969.
9. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Барапова, Высокомолек. соед., **A12**, 873, 1970.
10. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, А. В. Волохина, А. И. Корецкая, Высокомолек. соед., **B13**, 472, 1971.
11. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Б. В. Волков, Высокомолек. соед., **A12**, 677, 1970.
12. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **172**, 1347, 1967.
13. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Докл. АН СССР, **166**, 91, 1966.
14. А. Н. Праведников, И. К. Кардаш, Н. Э. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., **A13**, 425, 1971.
15. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русалов, В. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, **198**, 597, 1971.
16. W. Wrasidlo, R. Emre, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 1513, 1967.
17. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Polymer Sci., **B7**, 793, 1969; J. Macromolec. Sci., **A4**, 463, 1599, 1970.