

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ И ПОЛИИМИДАХ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

***O. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Т. И. Винокурова,
А. В. Треззов***

Проведено сравнительное исследование химических превращений, происходящих при нагревании в ароматических полиамидах и полиимидах. Установлено, что при пиролизе полимеров в вакууме, так же как и в случае пиролиза в атмосфере азота или воздуха, не наблюдается различия в химических превращениях полииамидов и полииимидов. Показано, что разложение тех и других полимеров предшествует или идет одновременно с ними процессы структурирования, которые сопровождаются выделением водорода и изменением степени замещения ароматических радикалов. Обнаружена инверсия температурного коэффициента скорости потерь в весе при изменении температуры пиролиза полимеров.

Имеющиеся сведения о термическом старении ароматических полииамидов свидетельствуют о том, что химические превращения в этих полимерах происходят по одинаковым законам: под действием высоких температур в них наблюдается сначала структурирование [1–5], а затем деструкция полимерных цепей, протекающая, преимущественно, по термогидролитическому механизму [6]. Тем не менее совокупная информация об этих двух классах полимеров относится, главным образом, к изучению сравнительной термической устойчивости отдельных представителей полииамидов и полииимидов, и нет однозначного объяснения причин, вызывающих структурирование и распад этих полимеров. В то же время, лишь совместное изучение процессов, происходящих в указанных полимерах под воздействием высоких температур, даст возможность понять, почему полииимиды, относящиеся к классу гетероциклических полимеров, разлагаются по тем же законам, что и полииамиды, относящиеся к классу гетероцепенных полимеров.

Поэтому в данной работе было проведено сравнительное исследование химических превращений, происходящих при нагревании в ароматических полииамидах и полииимидах.

Экспериментальная часть

Полииамиды и полииимиды синтезировали по методикам [7, 8]. Полииамидокислоты циклизовали термическим способом по ступенчатому режиму. Полимеры перед исследованием подвергали длительной экстракции ацетоном, а затем серным эфиrom в аппарате Сокслета. Отсутствие растворителя в полимере контролировали хроматографически. Все образцы перед пиролизом подвергали вакуумной термообработке при 200°. Вязкостные характеристики исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Термогравиметрические исследования в вакууме проводили на приборе типа весов Мак-Бена; чувствительность кварцевой пружины 1,3 мг/мм. Навеска полимера ~50 мг, размер частиц не более 200 меш. При проведении исследований в изотермических условиях обеспечивали постоянство температуры в пределах ±3°; при динами-

Таблица 1

Исследованные полимеры

Диамин	Кислотный компонент	Обозначение полимера	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г
2,7-Диаминофлуорен	Пиромеллитовый диангидрид	I	1,2 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты	II	0,8 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой кислоты	III	0,9 *
	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	IV	1,3 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты	V	0,9 *
2,7-Диаминофлуоренон	Пиромеллитовый диангидрид	VI	1,1 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой кислоты	VII	1,0 *
	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	VIII	0,9 **
2,5-Диаминофлуорен	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой кислоты	IX	0,6 *
	Пиромеллитовый диангидрид	X	0,5 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты	XI	0,6 *
	Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты	XII	0,5 *
	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	XIII	0,5 **
Диаминодифенилметан	Пиромеллитовый диангидрид	XIV	1,2 *
Бензидин	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	XV	1,0 **
4,4'-Диамино-3,3'-диметоксиdifенил	Пиромеллитовый диангидрид	XVI	0,8 *
Диаминодифенилметан + + 2,7-диаминофлуоренон (1 : 1)	То же	XVII	0,7 *
2,7-Диаминофлуорен + + 2,7-диаминофлуоренон (1 : 1)	»	XVIII	0,9 *
2,7-Диаминофлуоренон + + 4,4'-диамино-3,3'-диметоксиdifенил (1 : 1)	»	XIX	0,7 *
2,7-Диаминофлуорен + + 2,7-диаминофлуоренон (1 : 1)	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	XX	1,2 **
2,7-Диаминофлуоренон	Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты	XXI	0,9 *
Бензидин	Пиромеллитовый диангидрид	XXII	0,7 *
Диаминодифенилметан	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	XXIII	0,5 **

* Вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМАА при 25°.

** Вязкость 0,5%-ного раствора в конц. H_2SO_4 при 25°.

ческом режиме испытаний скорость подъема температуры составляла 4,5 град/мин.
Вакум в системе в течение опытов поддерживали $2 \cdot 10^{-3}$ тор.

Потери в везе в азоте и на воздухе определяли на дериватографе. Скорость подъема температуры 3 град/мин, размер частиц полимера не более 200 меш, навеска 100 мг. Ошибка опыта, определенная из пяти параллельных испытаний, не превышала 6%.

Для обработки полученных данных использовали метод Райха [9], позволяющий количественно сравнивать наблюдаемые процессы по величинам эффективной энергии активации. Обсчет дериватограмм (рис. 1) производили с помощью ЭВМ с использованием в качестве выходных данных температуры начала разложения полимера и веса испытуемого образца, соответствующего температуре T_0 . В качестве выходных данных получали значения $\ln(Au/T^3)$ и $1/T$ (где Au — площадь под интегральной кривой ТГА), из графической зависимости которых находили эффективную энергию активации (рис. 2, табл. 2).

Анализ газообразных продуктов деструкции проводили на масс-спектрометре МХ-1303 и на газожидкостном хроматографе ХЛ-4. Спектры ЭПР записывали на ЭПР-спектрометре типа РЭ-1301 при комнатной температуре. Образцами служили порошки полимеров. Ампулы с образцами перед определением вакуумировали (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ torr) и запаивали. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10, образцы таблетировали с КВр.

Результаты и их обсуждение

Из представленных результатов (табл. 2) видно, что основной процесс деструкции ($\alpha > 15\%$) протекает в области температур 430–500° и имеет величину эффективной энергии активации $E_{\text{eff}} = 12–17 \text{ ккал/моль}$ для всех исследованных полимеров независимо от того, в каких условиях проводили пиролиз: на воздухе или в атмосфере азота. Низкие значения E_{eff} и независимость ее от условий пиролиза и принадлежности полимеров к классу полиамидов или полиимидов, очевидно, обусловлены большим вкладом энергии диффузии в определяемую нами «эффективную» энергию активации, состоящую не менее чем из двух слагаемых $E' + E_{\text{dif}}$.

Наибольший интерес представляет обнаруженный с помощью использованного метода исследования слабый деструкционный процесс ($\alpha \leq 5\%$), наблюдаемый для всех изучаемых полимеров в области температур 280–420° и имеющий величину $E_{\text{eff}} = 2–3 \text{ ккал/моль}$. При данной степени конверсии α полимеров диффузионными процессами можно пренебречь, тогда $E_{\text{eff}} \approx E'$. Следует отметить, что температурные интервалы, разграничивающие процесс термолиза полимеров по значениям E_{eff} , вычисленным по результатам ТГА, совпадали с температурными интервалами различных термохимических эффектов,

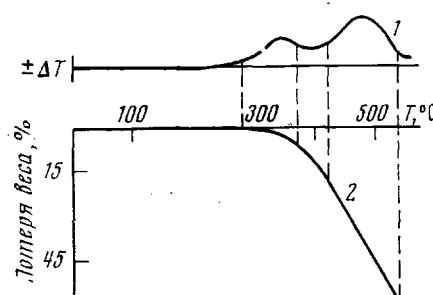


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) полимера V, снятые в атмосфере азота

изучаемых полимеров в области температур 280–420° и имеющий величину $E_{\text{eff}} = 2–3 \text{ ккал/моль}$. При данной степени конверсии α полимеров диффузионными процессами можно пренебречь, тогда $E_{\text{eff}} \approx E'$. Следует отметить, что температурные интервалы, разграничивающие процесс термолиза полимеров по значениям E_{eff} , вычисленным по результатам ТГА, совпадали с температурными интервалами различных термохимических эффектов,

Таблица 2

Эффективная энергия активации деструкции полимеров по данным ТГА

Полимеры	Азот				Воздух			
	$T_1, ^\circ\text{C}$	$E_1, \text{ ккал/моль}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$E_2, \text{ ккал/моль}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$E_1, \text{ ккал/моль}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$E_2, \text{ ккал/моль}$
I	<360	-3	410–510	12	<340	-3	400–500	13
II	<390	41	390–470	21				
III	<330	-2	430–570	13	<300	-1	420–480	11
IV	<370	-3	440–520	12	<340	-2	450–520	12
V	<370	-3	420–530	13	<330	-3	400–500	12
VI	<370	-3	510–600	29	<360	-2	480–560	14
VII	<420	-3	530–600	14				
VIII	<360	-3	380–450	13				
IX	<350	-3	410–530	13	<320	-3	400–500	13
X	<310	-3	400–500	12	<300	-3	400–500	12
XI	<360	-2	360–430	14	<360	-2	380–500	14
XII	<330	-3	420–530	13				
XIII	<360	-3	460–500	12				
XIV	<340	-3	400–510	13	<320	-3	420–540	14
XVI	<330	-3	420–500	12				
XVII	<400	41	450–600	17				
XVIII	<360	-3	550–600	17				
XIX	<300	-2	370–530	9				
XX	<320	-3	430–520	8	<300	-3	400–480	12

полученных с помощью ДТА (рис. 1, пунктир). Низкие величины и отрицательное значение температурного коэффициента E_{af} процессов, происходящих в полимерах при температурах ниже 420°, позволяют отнести их к химическому структурированию, предшествующему термической и термоокислительной деструкции. Так, в работе [10] показано, что при нагревании полиамидов при 300 и 325° в присутствии кислорода и без него, весовые потери за 1 час составили 1–2%, и при этом отмечалось появление гель-фракций. В работе [11] указано, что энергия активации структури-

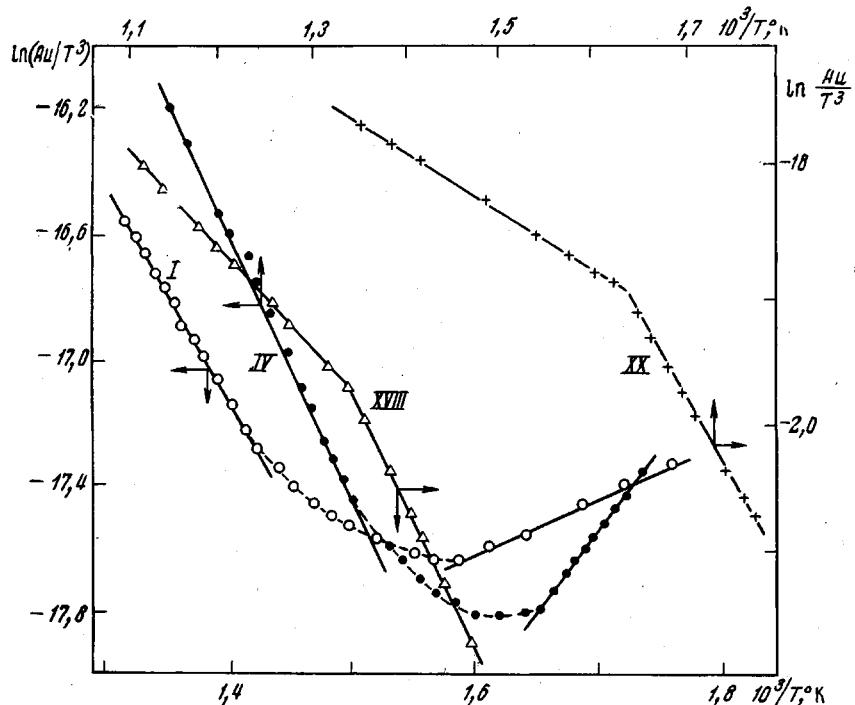


Рис. 2. Зависимость $\ln(Au/T^3)$ от $1/T$ по данным ТГА в азоте

рования полиимида не является постоянной величиной и на начальных стадиях равна 6 ккал/моль. Действительно, определение температуры, при которой полимеры, прогретые в токе азота, теряли растворимость, подтверждает вывод о том, что ниже 420° происходит структурирование, как для полиамидов, так и для полиимида.

Полимер	I	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	XII	XIII
$T, ^\circ\text{C}$	220	220	240	250	200	240	240	260	240	260

Результаты элементного анализа полимеров после термообработки в азоте при 370° свидетельствуют о протекании дегидрирования и об отсутствии в этих условиях деструктивных процессов.

Полимер	I	IV	VIII
Отношение С:Н:			
в исходном полимере	27,8	18,0	21,2
после термообработки	29,0	19,1	22,5

В ИК-спектрах термообработанных в таких же условиях полимеров в области 900–2000 cm^{-1} полностью сохранялись все характерные полосы, имеющиеся в исходных полимерах, что подтверждает отсутствие деструкции (рис. 3). В то же время в области 700–900 cm^{-1} как у полиамидов, так и у полиимида наблюдалось появление новых полос поглощения. Аналогичные изменения в спектрах термообработанного полипиромеллитимида

на основе диаминодифенилметана отмечены в работе [12]. По-видимому, изменения в этой области спектров связаны с увеличением степени замещения бензольных колец и являются следствием дегидрирования их и образования новых связей С—С [13].

Для выяснения особенностей поведения полiamидов и полиимидов при пиролизе в условиях, исключающих влияние диффузионных факторов,

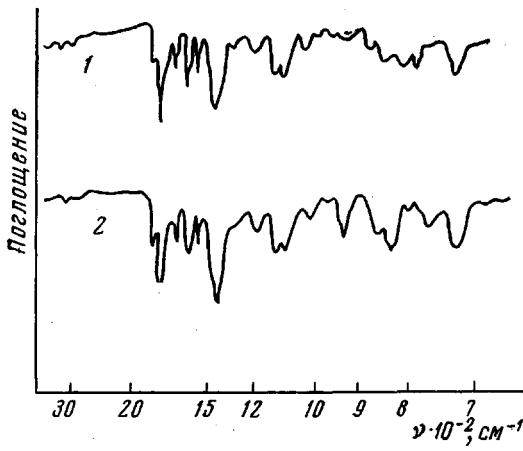


Рис. 3. ИК-спектры исходного (1) и прогретого (2) при 370° в атмосфере азота в течение 2 час. полимида I

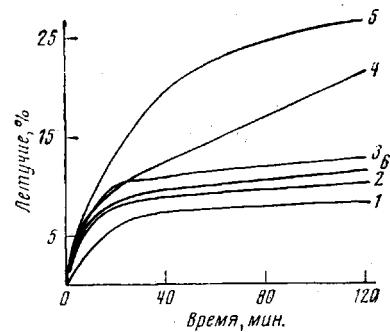


Рис. 4. Потеря веса полимером VI в вакууме при 360 (1), 400 (2), 420 (3), 440 (4), 460 (5), 380 (6)

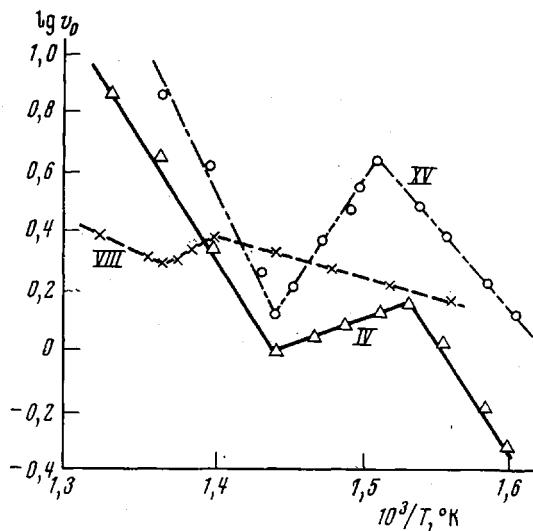


Рис. 5. Зависимость логарифмов начальных скоростей термодеструкции поламидов от температуры

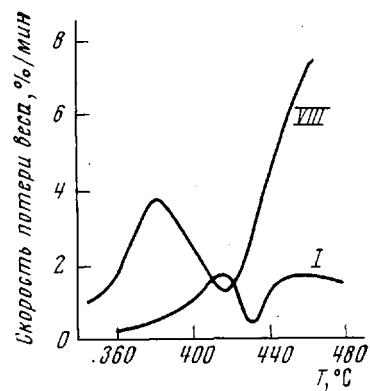


Рис. 6. Зависимость скорости потери веса от температуры для полимеров I, VIII

была изучена термическая деструкция полимеров в вакууме методами статической и динамической термогравиметрии с использованием установки типа весов Мак-Бена (рис. 4); характер кинетических кривых деструкции был одинаковым для всех исследованных полимеров (табл. 3). Интересно, что у всех исследованных полимеров имелись три прямолинейных участка на графической зависимости $\lg v_0 - (1/T)$ (рис. 5), причем в области температур $380-440^{\circ}$ температурный коэффициент (E_{ϕ}) был отрицательным.

Если учесть то обстоятельство, что процессы структурирования, рас-

смотренные выше, протекают труднее в вакууме, чем в инертной среде, и, тем более на воздухе, то полученные данные будут согласовываться с результатами, полученными методом динамической термогравиметрии в азоте и на воздухе. Вероятно, при низких температурах имеют место преимущественно процессы термодеструкции, протекающие по термогидролитическому механизму и имеющие низкие значения энергии активации. В об-

Таблица 3

Эффективная энергия активации деструкции полимеров в вакууме

Полимер	$T_1, ^\circ\text{C}$	$E_1,$ ккал/моль	$T_2, ^\circ\text{C}$	$E_2,$ ккал/моль	$T_3, ^\circ\text{C}$	$E_3,$ ккал/моль
По данным изотермического анализа						
I	380—400	34	400—460	5	460—500	65
III	360—400	21	400—420	-13	430—480	15
IV	340—380	15	380—420	-10	420—480	26
VI	340—380	11	380—420	-10	420—460	11
VII	360—400	22	400—440	-5	440—480	44
VIII	380—440	8	440—470	-15	470—500	14
XV	340—380	27	380—420	-32	420—460	44
XI	360—400	24	400—440	-6	440—480	42
XIII	340—380	13	380—420	-10	420—480	30
XXI	340—380	23	380—420	-6	420—480	45
По данным динамического анализа						
I	360—400	34	400—460	5	460—500	67
IV	340—390	14	390—430	-10	430—500	24
XXI	280—380	22	380—420	-6	420—500	46
VII	360—400	22	400—440	-5	440—500	45

Таблица 4

Состав газов, выделяющихся при термическом разложении в вакууме полимеров IV и VIII

Продукт	Количество выделившегося газа ($\text{г-моль}/\text{осново-моль}$) для полимера							
	IV				VIII			
	250°	300°	350°	400°	250°	300°	350°	400°
CO_2	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
CH_4	—	—	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
H_2	—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

ласти температур 380—440° наряду с деструктивным разложением полимера происходит интенсивное структурирование, за счет чего изменяется суммарная энергия активации. Наличие структурирования в этой области доказывается уменьшением суммарных потерь в весе при 380—420° по сравнению с потерями при более низких температурах (рис. 4). Об этом же свидетельствует наличие минимума на кривой зависимости скорости потерь в весе от температуры (рис. 6). Отрицательный температурный коэффициент на среднем участке зависимости $\lg v_0 - (1/T)$ можно объяснить тем, что в указанном температурном интервале доминируют процессы структурирования, вследствие развития которых с ростом температуры понижается скорость потерь в весе. Случай инверсии температурных коэффициентов при деструкции полимеров описаны в литературе. Так, в работе [14] наблюдали инверсию температурного коэффициента от отрицательно-

го к положительному при термоокислении полиэтилена. При температурах выше 440° вновь преобладают процессы деструкции. Так как вычисленная по результатам кинетики потери веса эффективная энергия активации является суммой двух слагаемых ($E_{\text{эфф}} = E_{\text{структурообразования}} + E_{\text{деструкции}}$), величина которых определяется строением полимера, не наблюдается прямой взаимосвязи между $E_{\text{эфф}}$ и строением полимера.

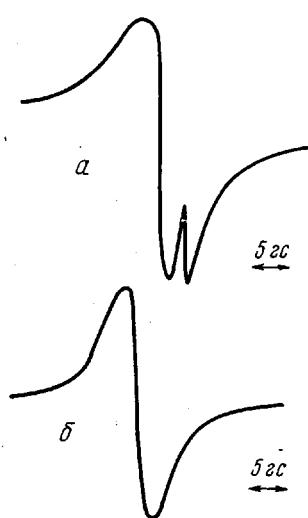


Рис. 7. ЭПР-спектры радикалов R₁ (а) и R₂ (б), образующихся при прогревании полиамидов и полиимидов

Результаты динамического анализа деструкции в вакууме, обработанные на ЭВМ по методу Райха, полностью воспроизводили результаты, полученные в статических условиях испытаний (табл. 3). Характерно, что так же как и в случае пиролиза полимеров в атмосфере воздуха или азота, при пиролизе в вакууме не наблюдалось различия в превращениях полиамидов и полиимидов.

Качественный состав летучих продуктов деструкции полиамидов и полиимидов, исследованный с помощью методов ГЖХ и масс-спектрометрии, был одинаковым для обоих классов полимеров. Следует отметить, что для многих из исследованных полиамидов и полиимидов, так же как и для полимеров, приведенных в табл. 4, начало выделения водорода наблюдалось при довольно низких температурах (300 — 350°).

Результаты исследования пиролизованных

полимеров методом ЭПР-спектрометрии показали, что как для полиамидов, так и для полиимидов характерны радикалы двух типов. Радикалы R₁ ($\Delta H = 12$ — 9 гс) наблюдали в концентрациях $N \approx 10^{19}$ спин/г в продуктах, образующихся при прогревании полиамидов V, XI, XVIII при 80 — 300° , а также в полиамидокислотах IV, VI, XII, прогретых при 80 — 200° (рис. 7, а). При хранении полимеров на воздухе форма сигнала ЭПР радикалов R₁ не изменялась. При прогревании полимеров выше указанных температур линия ЭПР сужалась до 5—8 гс. При этом изменялась и форма сигнала: появлялся симметричный синглет (рис. 7, б). Радикалы этого типа (R₂) имели g-фактор, близкий к таковому для свободного электрона; концентрация их достигала 10^{19} — 10^{20} спин/г.

Была изучена кинетика изменения концентрации радикалов R₂ при различных температурах для ряда полимеров. Из кинетических данных, полученных для полиамидов на основе 2,7-диаминофлуорена (рис. 8, а), видно, что максимальная концентрация радикалов, соответствующая определенной температуре, достигалась за 10—12 мин., после чего происходило ускоренное падение концентрации, ограниченное стационарной концентрацией, также соответствующей данной температуре. Интересно, что с ростом температуры количество радикалов R₂ уменьшалось. То же самое происходило с увеличением продолжительности нагревания полимера. Для полипиромеллитимидов на основе 2,7-диаминофлуоренона и диаминодифенилметана вид кинетических кривых изменения концентрации R₂ был аналогичен. Для полиамидов на основе бензидина получена несколько иная зависимость (рис. 8, б).

На рис. 9 представлены зависимости спиновых концентраций в вышеупомянутых полимерах от температуры. Интересно, что для всех полимеров наблюдалось подчинение степенной зависимости N от температуры по уравнению $N = N_0 e^{-E_a/RT}$, которое было использовано для расчета эффективной энергии активации процесса, сопровождающегося изменением концентрации радикалов R₂ (рис. 10).

Энергия активации спиновой концентрации характеризуется двумя значениями: до -25 ккал/моль в области температур 300 — 380° и от -15

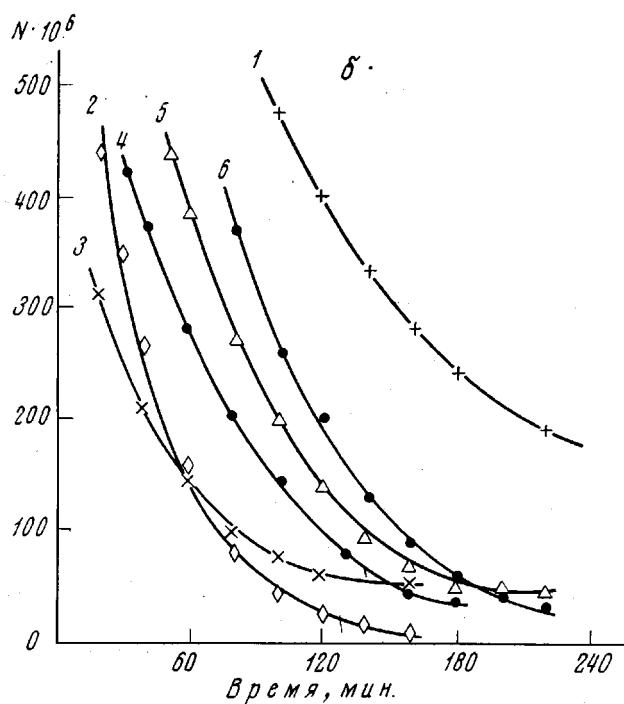
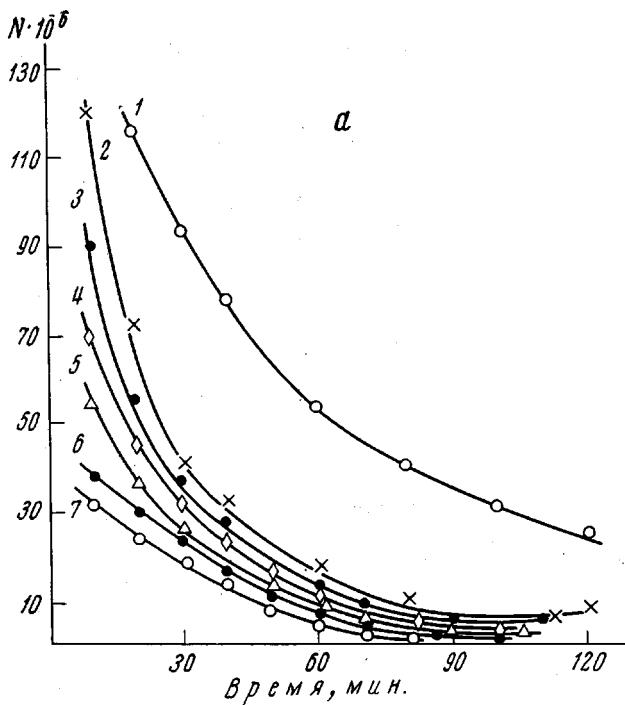


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации R_2 (N , произвольные единицы/ с) в остатках термолизованного полизофтальамида на основе 2,7-дизаминофлуорена (а) и на основе бензидина (б):

а: 1 — 360, 2 — 370, 3 — 400, 4 — 420, 5 — 440, 6 — 460, 7 — 480°;
 б: 1 — 300, 2 — 340, 3 — 380, 4 — 420, 5 — 440, 6 — 460°

до -8 ккал/моль в области температур выше 380° . Следует отметить, что эффективная энергия активации структурирования для этих полимеров, определенная по данным анализа весовых потерь при термолизе в ваку-

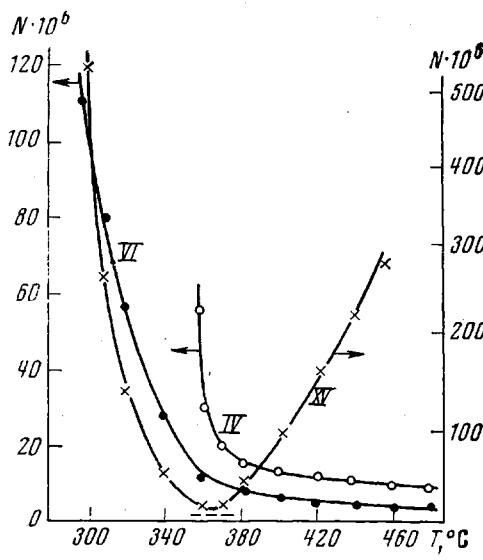


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость концентрации R_2 от температуры. Время пиролиза: IV – 60, VI и XV – 100 мин.

Рис. 10. Температурная зависимость спиновой концентрации в аррениусовых координатах для полимеров IV, VI и XV

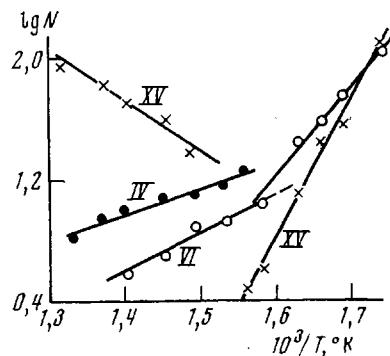


Рис. 10

уме, совпадала и по величине и по знаку со значениями энергии активации изменения спиновой концентрации в тех же самых температурных областях. Исключение составлял только полизофталамид на основе бензидина, для которого при структурировании ($380-420^\circ$) нарушалась линейность зависимости $\lg N$ от $1/T$ (рис. 10).

Таблица 5

Сравнение $E_{\text{аф}}$ структурирования и $E_{\text{аф}}$ изменения спиновой концентрации в термообработанных полiamидах и полиимидах

Полимер	$E_{\text{аф}}^*$ (ккал/моль) по данным	
	потери веса	ЭПР
I	-13 (400–430°)	-12 (400–480°)
V	-10 (380–420°)	-8 (370–480°)
VI	-10 (380–420°)	-11 (360–480°)
XI	-15 (440–470°)	-15 (400–480°)
XII	-8 (380–420°)	-8 (370–480°)

* В скобках приведен температурный интервал определения $E_{\text{аф}}$.

методами, свидетельствует о правильности найденных величин и позволяет высказать предположение о возможной ион-радикальной природе структурирования.

Полное подобие изменений в спектрах ЭПР, наблюдаемое при термолизе полiamидов и полиимидов, еще раз подтверждает единую природу процессов, происходящих в этих полимерах под действием умеренных температур.

Анализ полученных результатов делает очевидным тот факт, что именно структурирование ароматических полiamидов и полиимидов на ранних стадиях термолиза, происходящее вследствие дегидрирования и конденса-

тождество энергий активации структурирования и изменения спиновой концентрации позволило сделать вывод о том, что наблюдаемое уменьшение количества радикалов R_2 в полимере происходит в результате его структурирования (табл. 5).

Кроме того, совпадение значений энергии активации структурирования, определенное двумя независимыми

ции ароматических ядер, определяет их способность к дальнейшим химическим превращениям и аналогию в их «поведении» при более высоких температурах. В то же время известно, что энергия гомолитического разрыва связи $C_{аром}-H$ составляет $\sim 102 \text{ ккал/моль}$. Поэтому наблюдаемое при относительно низких температурах дегидрирование не может быть обусловлено термической диссоциацией связи по радикальному механизму. Таким образом возникает вопрос о механизме конденсации ароматических ядер при термообработке ароматических полiamидов и полиимидов, требующих дополнительного исследования.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
16 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Сб. Синтез мономеров и полимеров, «Наука», 1970, стр. 12.
2. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
3. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., *B13*, 201, 1971.
4. В. В. Роде, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., *A11*, 57, 1969.
5. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., *A11*, 1930, 1969.
6. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Сб. Волокна из синтетических полимеров, «Химия», 1970, стр. 31, 40.
7. О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова, Высокомолек. соед., *A15*, 80, 1973.
8. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак, М. А. Ильенко, Высокомолек. соед., *A15*, 1502, 1973.
9. L. Reih, Makromolek. Chem., *105*, 223, 1967.
10. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. Н. Котон, Докл. АН СССР, *161*, 617, 1965.
11. S. L. Cooper, A. D. Mail, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., *35*, 1110, 1965.
12. S. Nichizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., *67*, 474, 1964.
13. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965
14. Н. М. Эмануэль, Изв. Болг. АН, Отд. химич. н., *5*, 363, 1972.