

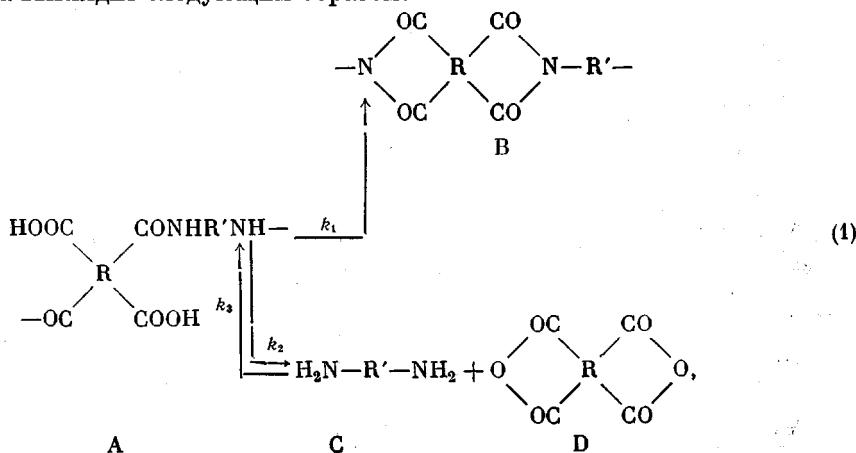
УДК 541.(64+127):542.953

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРОЦЕССА
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ

*Е. В. Камзодкина, Г. Тейес, П. П. Нечаев,
З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков*

Процесс термической имидизации полiamидокислот сопровождается падением молекулярной массы. В соответствии с предложенной ранее схемой процесс описывается набором трех констант реакции имидизации, распада и синтеза. В работе предложен метод расчета этих констант. По литературным данным проведен расчет термодинамических параметров процесса термической имидизации полiamидокислот различного строения, и на основании полученных результатов даны рекомендации для получения надежных данных по этому процессу.

Ранее [1] нами было экспериментально показано, что термическая имидизация полiamидокислот (ПАК) сопровождается значительным изменением молекулярной массы. Согласно предложенному механизму, схема процесса выглядит следующим образом:



где А, В, С и D – *o*-карбоксиамидные, имидные, концевые аминные и ангидридные фрагменты цепи соответственно. Данная схема не учитывает возможных побочных реакций, таких, как гидролиз имидных и ангидридных связей выделяющейся водой, взаимодействие концевых групп с растворителем [2], окисление аминогрупп. Однако, несмотря на это, процесс удовлетворительно описывается тремя константами скоростей как при проведении реакции в растворе, так и в твердой фазе.

При выводе схемы (1) [1] авторы руководствовались представлениями о внутримолекулярном (мономолекулярном) механизме распада *o*-карбоксиамидной связи [3–8], согласно которому вода не участвует в лимитирующей стадии процесса, и продуктами реакции являются ангидриды и амин. Для ПАК побочный механизм принимается различными авторами [9–14], однако в большинстве работ предпочтение отдается бимо-

лекулярному механизму реакции, т. е. участию молекулы воды в гидролизе амидной связи. Подобная точка зрения основывается, по-видимому, на неправильной интерпретации работ Бендера [3, 4] и Фроста [9, 10], высказанной в ранних работах Сруга [15, 16] и перешедшей в последующие исследования.

При внутримолекулярном механизме распада *o*-карбоксиамидной группы следует ожидать обратимости процесса образования ПАК в неводных средах, что и было показано в работах Праведникова [13, 17]. Приближенная оценка константы равновесия образования ПАК [13] дала величину большую 10^5 . Такое большое значение K_p было воспринято многими исследователями как признак практической неравновесности реакции синтеза ПАК. Однако для практики важна не сама величина K_p , а ее зависимость от температуры. Если воспользоваться экспериментальными данными работы [13], то можно легко показать (табл. 1), что при темпе-

Таблица 1

Зависимость K_p от температуры для реакции взаимодействия фталевого ангидрида и анилина как модельной реакции роста цепи [13]

$T, ^\circ\text{C}$	$K_p, \text{л}/\text{моль} (\text{растворитель ацетонитрил})$	$K_p, \text{л}/\text{моль} (\text{растворитель ТГФ})$
40	1970	17 600
100	110	600
150	17	74
200	4	11
250	1	4

ратурах имидизации теоретически невозможно существование высокомолекулярной ПАК. Это обусловлено тем, что скорость образования амидокислот значительно менее чувствительна к температуре, чем скорость ее разложения (энергии активации 6 и 22 ккал/моль соответственно [1]). Как видно из приведенных в табл. 1 данных, это приводит к тому, что значение K_p для образования фталаниловой кислоты в ацетонитриле, равное 1970 л/моль при 40°, при температуре 150 и 200° составляет уже лишь 17 и 4 л/моль соответственно, что характеризует этот процесс уже как равновесный. Становится очевидным, что этим эффектом нельзя пренебречь, и мы приходим к схеме (1). Как уже отмечалось в [1], процесс термической имидизации ПАК, согласно схеме 1, сопровождается значительным уменьшением молекулярной массы в начальный период реакции. При этом достигается максимальное значение концентраций концевых групп (С и D), и процесс переходит в режим одностадийного синтеза полимида (ПИ) [18], сопровождающийся ростом молекулярной массы. В отличие от реакции в растворах в твердой фазе рост молекулярной массы становится заметным при температурах выше 200° [19]. Отмеченные выше эффекты не могли остаться незамеченными, и в литературе можно найти данные, свидетельствующие в пользу схемы (1). Описано накопление концевых ангидридных [13] и аминогрупп [14], экстремальное изменение вязкости [20] и механических свойств [21—24], сопровождающее термическую имидизацию ПАК. Этим же, по-видимому, объясняется экстремальное изменение степени имидизации от температуры в работах, выполненных по изменению интенсивности полосы 1780 cm^{-1} [25—27], отвечающей как симметричным валентным колебаниям $>\text{CO}$ -группы пятичлененного имидного цикла, так и более сильным антисимметричным колебаниям $>\text{CO}$ -группы циклического ангидрида. Весьма показательна в этом отношении работа, в которой измерялась кинетика синтеза ПАК и ее последующая имидизация по изменению интенсивности одной и той же полосы — 1780 cm^{-1} [27].

Анализ литературных данных, посвященных изучению кинетики имидизации, показывает, что в большинстве работ, за исключением [14], реакции деструкции и синтеза ПАК не учитываются. Поэтому представляется значительный интерес проведение анализа схемы (1) с целью выяснения возможностей интерпретации опубликованных экспериментальных данных. Прежде всего необходимо отметить, что процесс термической имидизации ПАК (схема 1) не должен описываться уравнениями реакций простых типов независимо от того, по какому реагенту производится измерение кинетики. Известно также [28], что любая кинетическая кривая спрямляется в координатах первого или второго порядка до степени превращения 20–40 %. Становится очевидным, что постоянные параметры,

Таблица 2

Расчетные значения изменения кинетических параметров А, В, С и D (моль/л) от времени и экспериментальная зависимость изменения С при циклизации ПАК на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-карбоксицифенил-2,2-пропана при 165°

Время, мин	[A]	[B] · 10 ²	[C] · 10 ³	[D] · 10 ³	[C _{эксп}] · 10 ³
2	1,404 · 10 ⁻²	0,905	2,641	2,641	3,118
3	1,039 · 10 ⁻²	1,195	3,427	3,427	3,778
4	7,694 · 10 ⁻³	1,410	3,972	3,972	3,527
8	2,841 · 10 ⁻³	1,821	4,713	4,713	4,237
11	1,643 · 10 ⁻³	1,942	4,703	4,703	4,570
17	6,514 · 10 ⁻⁴	2,070	4,411	4,411	4,171
24	3,451 · 10 ⁻⁴	2,145	3,974	3,974	4,019
28	2,807 · 10 ⁻⁴	2,174	3,742	3,742	4,281
43	1,749 · 10 ⁻⁴	2,253	3,057	3,057	3,811
59	1,200 · 10 ⁻⁴	2,309	2,553	2,553	2,954
69	9,779 · 10 ⁻⁵	2,335	2,313	2,313	2,544
81	7,849 · 10 ⁻⁵	2,361	2,079	2,079	1,998
90	6,749 · 10 ⁻⁵	2,376	1,932	1,932	1,944
98	5,947 · 10 ⁻⁵	2,389	1,817	1,817	1,474
119	4,433 · 10 ⁻⁵	2,415	1,574	1,574	1,278
147	3,159 · 10 ⁻⁵	2,440	1,333	1,333	1,147
152	2,992 · 10 ⁻⁵	2,444	1,298	1,298	1,005
182	2,220 · 10 ⁻⁵	2,462	1,121	1,121	0,622
205	1,812 · 10 ⁻⁵	2,473	1,014	1,014	0,612

Приложение. Начальные условия: [A]₀=2,57 · 10⁻², [B]₀=0, [C]₀=6,4 · 10⁻⁵, [D]₀=6,4 · 10⁻⁵ моль/л.

определяемые на начальных участках реакции при измерении изменения концентраций различных реагентов (A, B, C, D), имеют различный физический смысл.

Рассмотрим конкретный пример: термическую имидизацию ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксицифенил-2,2-пропана в ДМСО при 165°. Кинетику измеряли по накоплению концевых аминогрупп [1], а константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 рассчитывали на ЭВМ [29]. В табл. 2 представлены расчетные значения концентраций A, B, C и D и экспериментальные значения C от времени. Соответствующие этому случаю константы скоростей оказались равными: $k_1=(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$; $k_2=(7,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $k_3=(5,4 \pm 0,9) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$.

На этом примере удобно показать, как можно приближенно рассчитать константы k_1 , k_2 и k_3 процесса термической имидизации ПАК, не пользуясь ЭВМ, и какие для этого необходимы условия.

1. Кинетика термической имидизации ПАК измеряется по изменению концентрации A; тогда в начальный момент времени схема (1) будет

иметь следующий вид:



Поскольку процессы имидизации и распада *o*-карбоксиамидных связей протекают по мономолекулярному механизму, то кинетическая кривая изменения А (схема 2) должна спрямляться в координатах 1-го порядка [30]

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - (k_1 + k_2)t \quad (3)$$

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что прямолинейный участок сохраняется практически до достижения максимального распада ПАК $t_{\max}=8$ мин. Для того чтобы разделить константы, необходимо знать отношение концентраций продуктов реакции (2): $[B]/[C]=k_1/k_2$. В нашем случае

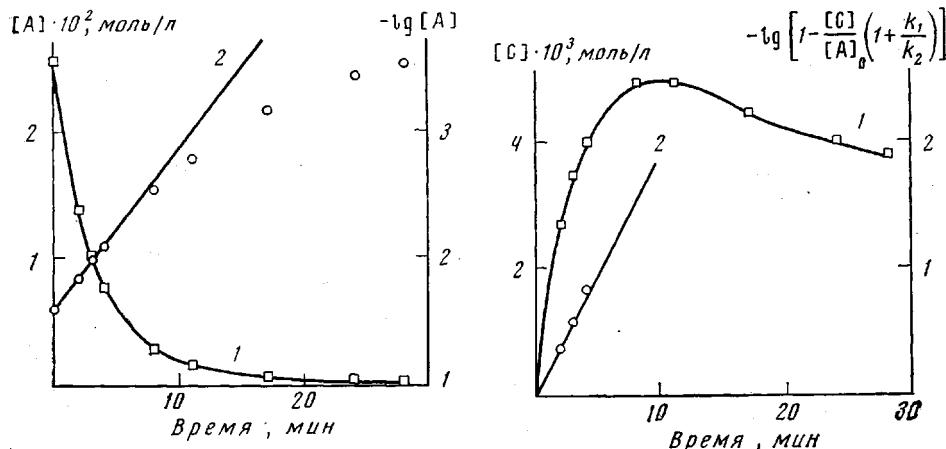


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая расходования *o*-карбоксиамидных групп (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) ($k_1+k_2=3,1 \text{ мин}^{-1}$)

Рис. 2. Кинетическая кривая изменения концентрации концевых аминогрупп (1) и определение k_1+k_2 по уравнению (4) (2) ($k_1+k_2=4,4 \text{ мин}^{-1}$)

(табл. 2) при максимальном распаде отношение $k_1/k_2=3,9$ и, зная k_1+k_2 , получаем константы скоростей $k_1=2,5 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2=6,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Если концентрация одного из продуктов реакции неизвестна, то она находится из баланса

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t - [C]_t$$

2. Кинетика имидизации измеряется по изменению концентрации [С], и текущие концентрации $[B]_t$ и $[A]_t$ неизвестны. В этом случае сумма констант находится по уравнению [31]

$$k_1+k_2 = \frac{1}{t} \ln \left[1 - \frac{[C]}{[A]_0} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \quad (4)$$

Для нахождения отношения констант делается предположение, что при максимальном распаде ПАК все [A] перешло в [B] и [C], т. е. $[B]_{t_{\max}} = [A]_0 - [C]_{t_{\max}}$. При этом заведомо вносится ошибка в определение $[B]_{t_{\max}}$, поскольку не учитывается текущая концентрация $[A]_{t_{\max}}$. Отношение констант для этого случая $k_1/k_2=4,5$, сумма k_1+k_2 находится из рис. 2, и полученные значения k_1 и k_2 равны $3,6 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $8,0 \cdot$

$\cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$ соответственно. Из рис. 2 видно, что прямолинейный участок, как и в предыдущем случае, сохраняется до максимального распада ПАК.

3. Кинетика измеряется по [B], и текущие концентрации [A]_t и [C]_t неизвестны. Случай аналогичен 2, однако появляется трудность определения времени максимального распада ПАК, при котором необходимо вычислить отношение констант k_1/k_2 . Для этого удобно воспользоваться следующим приемом: зависимость $[B]_t/[A]_0[B]_t$ от времени (рис. 3) имеет явно выраженный перегиб, который практически совпадает с временем максимального распада ПАК. Это отношение $[B]_{\text{макс}}/([A]_0 - [B]_t)$ и берется для расчета $k_1/k_2 = 2.4$. Полученные таким образом константы $k_1 = 2.7 \cdot 10^{-1}$ мин $^{-1}$ и $k_2 = 1.2 \cdot 10^{-1}$ мин $^{-1}$ (рис. 3).

4. Определение константы скорости реакции синтеза. Из табл. 2 и рис. 2 видно, что после достижения максимального распада ПАК происходит уменьшение концентраций концевых групп, т. е. процесс переходит в режим одностадийного синтеза [18]. На этом участке концентрация А уменьшается приблизительно в 20 раз, и скорость реакции синтеза становится намного больше скорости распада. Этот участок кинетической кривой расходования С спрямляется по уравнению 2-го порядка [31] (рис. 4, а)

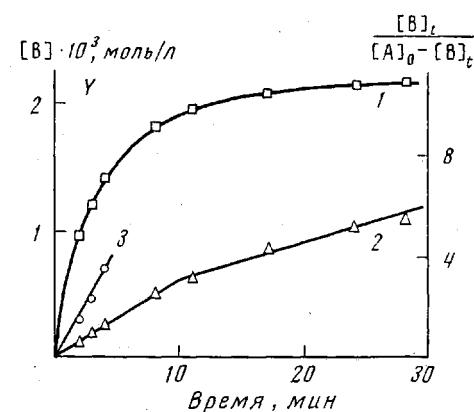


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения концентрации имидных групп (1), изменение отношения $[B]_t/[A]_0 - [B]_t$ от времени (2) и определение $k_1 + k_2$ по уравнению (4) $Y = -\lg \left[1 - \frac{[B]_t}{[A]_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right]$ (3) ($k_1 + k_2 = 3.9$ мин $^{-1}$)

температуру. Критерием правильности применения уравнения (6) можно считать совпадение отсекаемого на оси ординат отрезка с расчетной величиной $\frac{1}{[A]_0}$. Следует отметить, что определяемая величина k_3 имеет

смысл, отличный от константы синтеза ПАК, так как образующаяся макромолекула состоит в основном из имидных фрагментов.

Анализируя приведенные выше данные, можно отметить, что, несмотря на приближенность расчета и сделанные допущения, полученные значения констант k_1 , k_2 и k_3 хорошо совпадают с соответствующими значениями, полученными при обсчете общей схемы процесса 1 с помощью ЭВМ.

Таким образом, мы имеем возможность обрабатывать имеющиеся в литературе данные по термической имидизации ПАК по изложенной выше методике. Полученные таким образом результаты представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что энергия активации реакции имидизации E_1 во всех случаях больше E_2 реакции распада, т. е. при достаточно высоких

$$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + k_3 t \quad (5)$$

и определенное значение $k_3 = 5.4$ л·моль $^{-1}$ мин $^{-1}$. Иногда можно определять k_3 по накоплению продукта В, на поздних стадиях превращения по уравнению реакции второго порядка [31] (рис. 4, б)

$$\frac{1}{[B]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{k_3 [A]_0^2} \cdot \frac{1}{t} \quad (6)$$

Однако последний случай реализуется нечасто, поскольку концентрация А и образующегося В соизмеримы, т. е. необходимо условие, чтобы $k_1/k_2 > 10$. Это условие можно выполнить, повышая

температурах константа скорости имидизации значительно выше констант скорости распада *o*-карбоксиамидной группы. Интересно отметить, что температурные зависимости констант скоростей имидизации и распада пересекаются в интервале температур $\sim 140-160^\circ$.

Какие-либо другие более конкретные выводы из данных, приведенных в табл. 3, по нашему мнению, делать не следует, так как имеющиеся в нашем распоряжении литературные данные были мало «удобны» для расчетов такого типа.

Во-первых, во всех цитированных нами работах (за исключением [14]) приводятся не истинные кинетические кривые, а их преобразованные варианты в соответствии со взглядами авторов. По нашему мнению, понятию «степень имидизации» придается слишком большое значение, поскольку обычно предполагается, что практически все *o*-карбокси-

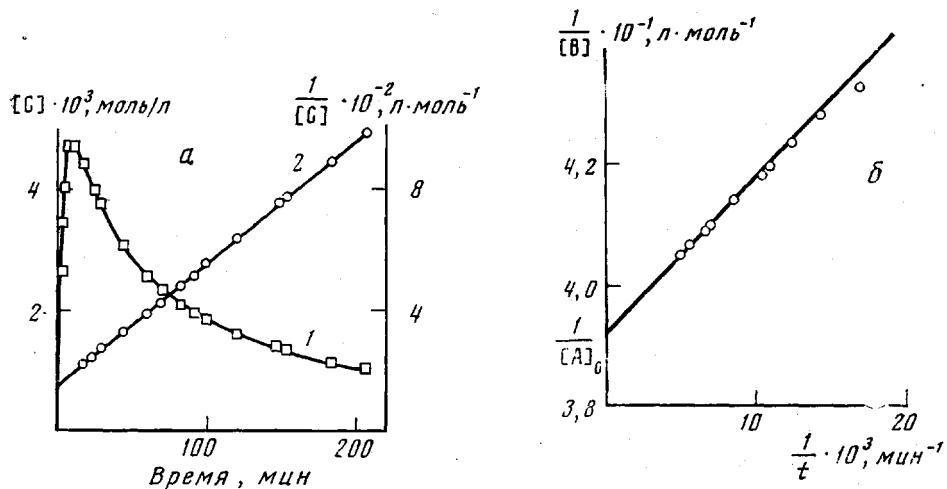


Рис. 4. Определение константы синтеза k_3 по изменению концентрации концевых аминогрупп (1) с использованием уравнения (5) (2); ($k_3=4,0 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$) (а) и по изменению концентрации имидных групп с использованием уравнения (6) ($k_3=5,9 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$) (б)

амидные связи переходят в имидные. В действительности, если вычислять степень имидизации как отношение имидных к *o*-карбоксиамидным группам в точке максимального распада, то можно получить, в зависимости от условий, очень высокие степени имидизации, поскольку в соответствии со схемой (1) в системе будут присутствовать практически только имидные и концевые группы. Очевидно, достаточно высокая молекулярная масса конечного продукта обусловлена реакцией синтеза, оптимальные условия протекания которой в твердой фазе пока неизвестны. Кроме того, как отмечалось выше, необходимо знать, по какому продукту ведется измерение кинетики, т. е. для этого требуется точное отнесение применяемых для измерения полос поглощения ИК-спектров.

Во-вторых, необходимо учитывать условия приготовления пленок ПАК. Действительно, в предварительно прогретых пленках уже прошли в некоторой степени реакции имидизации и распада, что затрудняет последующее определение соответствующих констант.

В-третьих, необходимо заранее подбирать оптимальные условия для определения интересующих кинетических параметров. Так, для нахождения констант имидизации и распада нужно проводить реакцию при низкой температуре, для того чтобы «растянуть» начальный участок процесса имидизации при условии достижения максимального распада ПАК. При этом также исключается ошибка, связанная со временем прогрева

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса термической имидизации ПАК в пленках, отлитых из различных растворителей, и в растворе *

Ангидрид	Амин	Растворитель	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂	<i>E</i> ₃	<i>k</i> ·10 ² , мин ⁻¹ (165°)	Литера-тура				
			кал/моль			<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃ **			
Пиромеллитовый n-Фенилен-бис- тримеллитат 3-Фенилпиро- меллитовый	4,4'-Диамино- дифениловый эфир Декаметиленди- мин 4,4'-Диаминоди- фениловый эфир Бензидин 4,4'-Диамино- дифенилметан 4,4'-Диамино- дифениловый эфир ω-Аминодекано- вая кислота	ДМФ ДМАА ДМСО N-Метилпирролидон ДМФ * ” ДМАА * ДМСО * N-Метилпирролидон * ДМСО ДМФ ДМСО (ПАК из раствора в ДМСО осаждена смесью бензола : ацетона) Из м-крезола амид осажден серным эфиром	19	14	16	62,0	51,0	1,60	[32] [33]		
			22	19		1,2	1,0		[34]		
			32	19		6,0	8,9		[35]		
			37	25		1,0	3,4		[35]		
			35	9		9,8	10,0		[35]		
						11,0	4,20		[36]		
						4,5	0,52		[14] ***		
						3,0	0,34		[14]		
						2,0	0,24		[14]		
						3,0	0,33		[14]		
Тримеллитовый					16			13	[37]		
					10			1,70	[38]		
					12			0,32	[39]		
ПАК						9		0,79	[39]		
						10		0,16	[39]		
			15	12	2,2			4,60	[40]		

* Реакцию проводили в растворе.

** $k_i \text{ (мин}^{-1}) \cdot i^{-1}$, где i — степень имидизации в долях от единицы.

*** В работе [14] константы скорости k_1 , k_2 определяли при 149°; во всех остальных случаях значения k_1 , k_2 и k_3 определены экстраполяцией температурной зависимости $\lg k$.

ПАК. Константу скорости синтеза удобно определять при более высоких температурах, так как при этом выполняются условия $k_1/k_2 > 10$.

По нашему мнению, приведенные выше соображения помогут получить надежные данные по термической имидизации полиамидокислот.

Авторы благодарны В. В. Коршаку и С. В. Виноградовой за интерес и внимание к работе и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 138, 1974.
2. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 368, 1974.
3. M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1258, 1957.
4. M. L. Bender, Y-L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
5. H. Morawetz, J. Shafer, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3783, 1962.
6. G. Dahlgren, N. L. Simmerman, J. Phys. Chem., 69, 3626, 1965.
7. П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, Е. В. Камзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2793.
8. P. P. Nechaev, Yu. V. Moiseev, Ya. S. Vygodskii, G. E. Zaikov, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 245, 1974.
9. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
10. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
11. P. J. W. Reynolds, J. D. Seddon, J. Polymer Sci., C 23, 45, 1968.
12. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. И. Лаврова, С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя, Высокомолек. соед., А13, 833, 1971.

13. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
14. Л. С. Бублик, В. Д. Мусеев, А. Г. Чернова, В. Ф. Пиляева, Л. П. Некрасова, Пласт. массы, 1970, № 4, 10.
15. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
16. C. E. Sroog, J. Polymer Sci., C16, 1191, 1967.
17. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А15, 349, 1973.
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
19. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
20. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., Б13, 603, 1971.
21. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
22. З. Черепский, Л. Угевский, И. Гугель, Химич. волокна, 1971, № 4, 75.
23. В. Е. Смирнова, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, С. В. Бушик, Г. И. Гармонова, М. М. Котон, В. С. Сказка, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., А17, 2210, 1975.
24. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 49, 387, 1976.
25. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Высокомолек. соед., Б10, 119, 1968.
26. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., Б10, 273, 1968.
27. С. Р. Рафиков, Р. С. Алеев, М. Е. Шуманский, Р. И. Галеева, В. Н. Одиноков, В. Т. Данилов, Докл. АН СССР, 222, 1104, 1975.
28. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 87.
29. Б. В. Павлов, Э. Ф. Брин, А. В. Крестинкин, Сб. Математические проблемы химии, Новосибирск, 1975, стр. 6.
30. Е. Н. Ерёмин, Основы химической кинетики в газах и растворах, Изд-во МГУ, 1971, стр. 42.
31. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнопре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 148, 201.
32. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А13, 2006, 1971.
33. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Калистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
34. I. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
35. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А17, 598, 1975.
36. А. Г. Чернова, Л. С. Бублик, Л. П. Окунева, В. В. Родионов, А. В. Иванова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1975, № 3, 11.
37. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, С. Е. Сайденова, Н. И. Букетова, Докл. АН СССР, 209, 93, 1973.
38. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
39. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаэр, Высокомолек. соед., Б11, 617, 1969.
40. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, С. А. Машкевич, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1972, 27.