

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1976

УДК 541.64:547(313.2+256.2+258.2)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В СРЕДЕ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА
НА СИСТЕМЕ $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА**

*Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский,
Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Бриккенштейн*

При полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила добавки $SnCl_4$, $TiCl_4$ или BF_3 в количествах, соизмеримых с количеством катализатора, значительно увеличивают скорость полимеризации. Показано, что возрастание скорости полимеризации при модифицировании системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ кислотами Льюиса является следствием уменьшения скорости восстановительных процессов и увеличения концентрации центров роста цепи, тогда как добавки оснований Льюиса снижают скорость и увеличивают продолжительность стационарного протекания полимеризации.

Активность катализитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (система I) при полимеризации этилена в среде хлористого этила значительно возрастает в присутствии добавок $AlCl_3$ и $AlC_2H_5Cl_2$ [1]. Приближенные расчеты свидетельствуют о том, что активирующее воздействие указанных соединений на систему I при полимеризации этилена связано в основном с увеличением концентрации центров роста. Скорость полимеризации этилена на системе I в среде хлористого этила повышается также под воздействием добавок трифенилхлорметана и высших α -олефинов: пропилена и α -бутина [2, 4]. Активация системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ трифенилхлорметаном и высшими олефинами при полимеризации этилена в среде хлористого этила, по крайней мере частично, обусловлена образованием $AlC_2H_5Cl_2$ и $AlCl_3$ в реакциях $Al(C_2H_5)_2Cl$ с трифенилхлорметаном и хлористым этилом [1–3]. Для выяснения возможностей расширения числа активаторов системы I с целью нахождения оптимальных, мы изучили полимеризацию этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$, модифицированной некоторыми кислотами и основаниями Льюиса. Катализаторы полимеризации этилена, включающие $(C_2H_5)_2TiCl_2$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ и кислоты Льюиса, нами запатентованы [5].

Целый ряд кислот Льюиса ($SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3), так же как и этиалюминийдихлорид или $AlCl_3$, при полимеризации этилена в среде хлористого этила активируют систему I. В условиях поддержания неизменных концентраций $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$ при полимеризации этилена на трехкомпонентных системах существует оптимальное соотношение MeX_n/Ti (MeX_n – кислота Льюиса). Так, например, максимальный выход полимера на трехкомпонентной системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - SnCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (система II) в зависимости от концентрации $Al(C_2H_5)_2Cl$ (т. е. соотношения $Al(C_2H_5)_2Cl/Ti$) достигается при мольных соотношениях $SnCl_4/Ti = 1,0 - 2,0$ (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при соотношениях $SnCl_4/Ti \geq 3,0$ катализическая система II становится малоактивной и выход полимера снижается.

Кинетика полимеризации этилена на трехкомпонентных модифицированных кислотами Льюиса катализаторах в отличие от полимеризации на системе I является, как правило, нестационарной. Нестационарный характер полимеризации отражает кинетику реакций образования и гибе-

ли активных центров, которая в значительной степени определяется расходованием алюминийорганических соединений в реакциях их с модификаторами и хлористым этилом. Последнее однозначно подтверждается тем, что введение в сферу реакции уже после дезактивации катализатора II дополнительного количества диэтилалюминийхлорида приводит к повторному возобновлению полимеризации.

При понижении общей концентрации модифицированного катализатора II от 0,3 до 0,05 моль $(C_5H_5)_2TiCl_2/l$ наблюдается существенное повы-

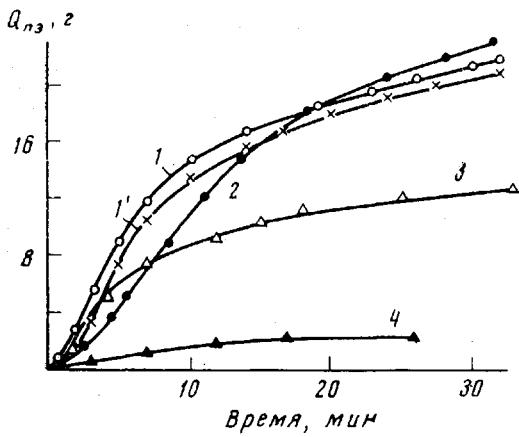


Рис. 1

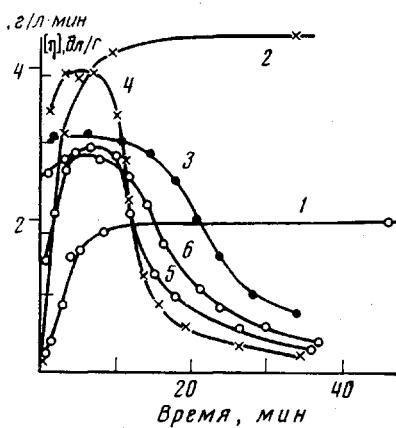


Рис. 2

Рис. 1. Влияние мольного соотношения $SnCl_4/Ti$ на выход полимера при полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (A) — $SnCl_4$ (Б) — $Al(C_2H_5)_2Cl$ (В) при соотношении $SnCl_4 : Ti = 1$ (1, 1'), 2 (2), 3 (3), 4 (4) (20° , $P_{C_2H_4} = 1$ torr, $(C_2H_5)_2AlCl : Ti = 10$, $c_{Ti} = 0,3$ моль/л, $C_2H_5Cl = 0,6$ л). Последовательность загрузки: 1 — А — В — Б, 1' — А — Б — В

Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена (3—6) и изменение $[\eta]$ полиэтилена (1, 2) в процессе полимеризации на системе А — Б — В в среде хлористого этила при 20° ($P_{C_2H_4} = 1$ torr, $SnCl_4 : Ti = 2$)

$Al : Ti = 30$ (2), 20 (3—5), 10 (1, 6) и $[Ti] = 0,3$ (1), 0,05 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,3 моль/л (5, 6)

шение выхода ПЭ (до 5,0 кг ПЭ на 1,0 г $(C_5H_5)_2TiCl_2$) и эффективности катализатора (табл. 1). При этом даже в случае минимальной из использованных концентраций катализатора ($\sim 0,05$ моль $(C_5H_5)_2TiCl_2/l$) в течение 10—15 мин. скорость полимеризации более чем в 2 раза превышает стандартную ($\sim 0,9$ г/л·мин при $(C_5H_5)_2TiCl_2 = 0,3$ моль/л). Однако уровень максимальной скорости полимеризации, как это видно из рис. 2 (кривые 3—6), изменяется весьма незначительно при изменении концентрации катализатора, если только концентрация $Al(C_2H_5)_2Cl$ сохраняется достаточно высокой ($\sim 0,15$ моль/л). По мере понижения концентрации катализатора молекулярная масса образующегося ПЭ существенно возрастает (табл. 1), при этом увеличивается также скорость роста цепи (рис. 2, кривые 1, 2).

Модифицирование системы $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ четыреххлористым титаном или BF_3 приводит к аналогичным эффектам. Так, например, скорость полимеризации этилена на системе I в присутствии $TiCl_4$ значительно превосходит стандартную (табл. 1), но очень быстро снижается во времени. Система $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ в указанных условиях (20° , $P_{C_2H_4} = 1,0$ torr) в среде хлористого этила малоактивна, нестабильна, инициирует полимеризацию этилена в низкомолекулярный воскообразный ПЭ, и поэтому ее вкладом в общую активность трехкомпонентной системы $(C_5H_5)_2TiCl_2-TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (III) можно пренебречь.

Снижение концентрации модифицированного катализатора всегда приводит к возрастанию молекулярной массы ПЭ и увеличению выхода полимера в расчете на 1 г $(C_5H_5)_2TiCl_2$. В случае если концентрация $Al(C_2H_5)_2Cl$ поддерживается на достаточно высоком уровне ($\sim 1,5$ – $3,0$ ммоль/л), а уменьшается только концентрация $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и модификатора, происходит существенное увеличение стабильности и эффективности катализатора (табл. 1). Повышение эффективности катализатора при

Таблица 1
Результаты полимеризации этилена на системе I, модифицированной
кислотами Льюиса
(20° , $P_{C_2H_4} = 1,0$ torr, $(C_2H_4) = 0,25$ моль/л, хлористый этил – 0,6 л)

Катализатор	$(C_5H_5)_2TiCl_2$, моль/л	MnX_n	Al/Ti	$\frac{MnX_n}{Ti}$	Выход ПЭ, %	$[\eta], \delta_m/2$	Время по- лимери- зации, мин	$mol\% PE/*$ $/Al(C_2H_5)_2Cl$	$V_{Max},$ л/моль/н
$(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$	0,30	10	0	27,0	1,70	30	0,46	0,9	
	0,05	27	0	4,6	3,33	60	1,20	0,3	
$(C_5H_5)_2TiCl_2 - SnCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$	0,30	10	1,0	32,5	3,40	119	0,54	3,8	
	0,30	10	2,0	27,5	1,80	25	1,20	2,6	
	0,30	10	3,0	15,1	2,20	33	0,80	2,5	
	0,30	10	4,0	2,8	2,40	35	0,08	0,4	
$(C_5H_5)_2TiCl_2 - SnCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	10	2,0	27,5	3,00	96,5	1,09	2,7	
	0,10	20	2,0	27,0	3,80	56	1,13	3,8	
	0,05	27	2,0	32,8	5,50	53	1,64	2,5	
	0,033	70	2,0	28,3	4,20	43	3,00	2,3	
	0,05	60	2,0	44,7	4,85	51	2,60	1,8	
	0,05**	60	2,0	36,7	2,24	74	7,10	1,5	
	0,05**	30	2,0	10,5	3,00	10	1,20	4,5	
$(C_5H_5)_2TiCl_2 - TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$	0,30	10	1,0	36,2	2,54	80	0,95	6,0	
	0,05	60	1,0	48,3	3,40	97	4,80	6,0	
	0,05	50	1,0	23,9	4,44	41	1,44	5,0	
$(C_5H_5)_2TiCl_2 - BF_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$	0,30	22	25,0	6,4	3,05	60	—	1,2	
	0	22	10,0	77,3	—	180	—	4,0	
	0,30	25	5,0	75,0	2,25	100	2,34	1,4	

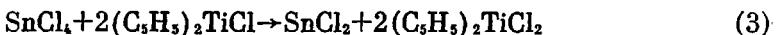
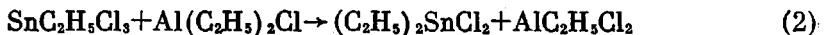
* Эффективность катализатора без учета коэффициента ММР, моль ПЭ/моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

** При 30° .

*** Максимальная скорость полимеризации.

увеличении мольного соотношения Al/Ti (которое достигается за счет снижения концентрации $(C_5H_5)_2TiCl_2$ при неизменной концентрации $Al(C_2H_5)_2Cl$) свидетельствует о том, что регенерация центров роста в системах рассматриваемого типа происходит в основном передачей цепи к алюминийорганическим соединениям.

Механизм модификации системы I тетрахлоридами алюминия и титана достаточно сложен и в настоящее время окончательно не выяснен. Определяющую роль в процессе образования центров роста играют, по-видимому, реакции взаимодействия $SnCl_4$ и $TiCl_4$ с $Al(C_2H_5)_2Cl$ и образующимся $(C_5H_5)_2TiCl$. Методами ядерного γ -резонанса и ЭПР нами показано, что в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - SnCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ протекают следующие реакции [6]:



В системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ взаимодействие $Al(C_2H_5)_2Cl$ с $TiCl_4$, приводящее к восстановлению последнего до $TiCl_3$, происходит значительно быстрее, чем с $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Трехфтористый бор в отличие от других модификаторов рассматриваемого типа реагирует с металлоорганиче-

скими соединениями наиболее медленно, и поэтому полимеризация этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - BF_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ с достаточно высокой скоростью протекает даже при соотношении $BF_3/Ti \geq 25$. Попытки использования галогенидов сурьмы в качестве активаторов системы I закончились неудачей, так как $SbCl_5$ и SbF_3 разрушают катализатор.

Из приведенных результатов видно [1], что модифицирование системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ кислотами Льюиса ($TiCl_4$, $AlCl_3$, $AlC_2H_5Cl_2$, $SnCl_4$,

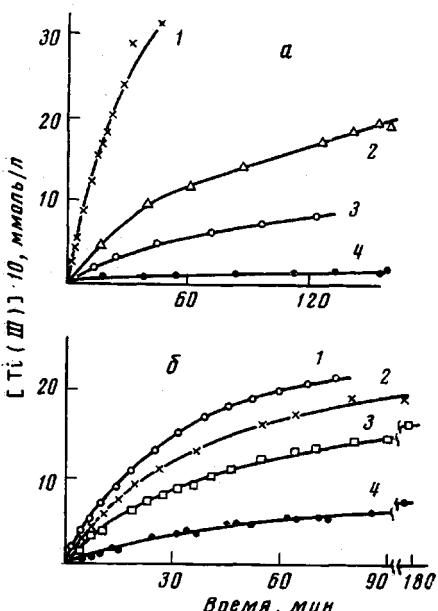


Рис. 3

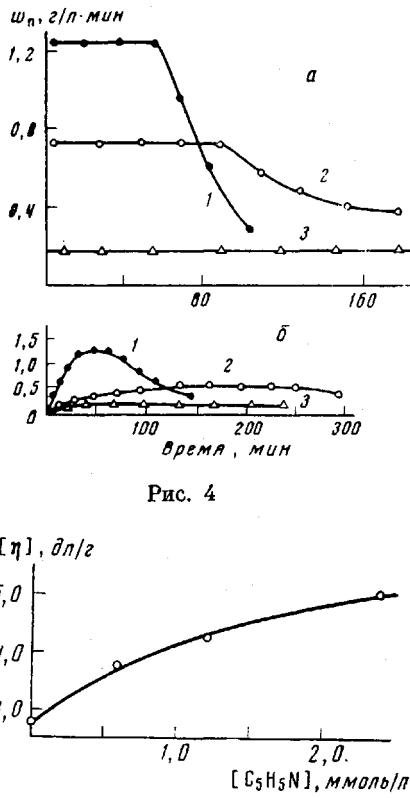


Рис. 4

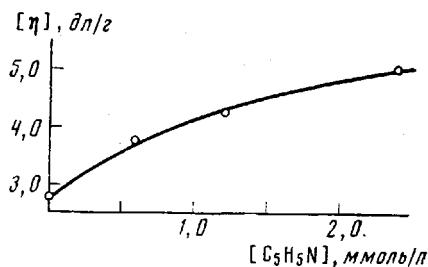


Рис. 5

Рис. 3. Кинетика восстановления титана в системе I в среде толуола (а) и хлористого этила (б) в присутствии добавок этилалюминийдихлорида при 20°

а: 1 — В : Ti=10 и $C_2H_5AlCl_2 : Ti=0$ и соответственно 2 — 8 и 2, 3 — 5 и 5, 4 — 0 и 10 при $[A] = 3,4 \text{ ммоль/л}$; б: 1 — $C_2H_5AlCl_2 : Ti=0$, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5,7 при $[A]=2,2 \text{ ммоль/л}$ и В : Ti=10

Рис. 4. Кинетика полимеризации этилена на системе I в среде хлористого этила в присутствии добавок тиофена (а) и пиридиния (б) при 20°

1 — $C_4H_9S : Ti=0$ и $C_5H_5N : Ti=2$ и соответственно 2 — 4 и 4, 3 — 8 и 8 ($c_{Ti} = 0,3 \text{ ммоль/л}$ и $Al : Ti=10$ (а) и 20 (б))

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости ПЭ, полученного на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - C_5H_5N - Al(C_2H_5)_2Cl$, от концентрации пиридиния в растворе при 20°, $Al : Ti=20$, $[Ti]=0,3 \text{ ммоль/л}$ и $P_{C_2H_4}=1,0 \text{ тор}$

BF_3) при полимеризации этилена в среде хлористого этила в указанных выше случаях сопровождается увеличением скорости полимеризации. Сопоставление данных об изменении молекулярной массы образующегося ПЭ в процессе полимеризации на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в присутствии кислот Льюиса с аналогичными данными, полученными при изучении полимеризации этилена в сопоставимых условиях на немодифицированной системе I, указывает на то, что этот эффект связан в основном с увеличением концентрации центров роста цепи. Повышение концентрации центров роста цепи при полимеризации на системе I, модифицированной

кислотами Льюиса, может быть вызвано образованием катализитических комплексов $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlC_2H_5Cl_2$, $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlCl_3$ более стабильных, чем комплекс $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$. Первые два комплекса в присутствии этилена восстанавливаются медленнее, чем комплекс $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$, т. е. добавки кислот Льюиса понижают скорость восстановления четырехвалентного титана в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила и толуола до трехвалентного состояния и тем самым позволяют сохранить титан в активном состоянии.

Таблица 2

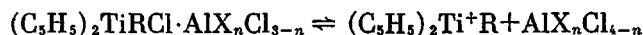
Электропроводность растворов комплексов $(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$
и $(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot AlC_2H_5Cl_2$ при 20° и $Al : Ti = 10$

Комплекс	Раство- ритель	$c_{Ti} \cdot 10^3$, моль/л	$\kappa \cdot 10^5$, ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	λ_∞ , см 2 ·ом $^{-1}$ · моль $^{-1}$	a	K^*
$(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$	C_2H_5Cl	0,70	0,14	0,15	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$0,56 \cdot 10^{-6}$
$(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot AlC_2H_5Cl_2$		0,70	0,47	0,50	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$
$Al(C_2H_5)_2Cl$		—	0,10	0,11	—	—
$AlC_2H_5Cl_2$		—	0,25	0,28	—	—
$(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot Al(CH_3)_2Cl$	Толуол	0,11	$0,23 \cdot 10^{-6}$	$0,18 \cdot 10^{-5}$	$0,05 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \cdot 10^{-9}$
$(C_5H_5)_2TiCH_3Cl \cdot AlCH_3Cl_2$	»	0,11	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,36 \cdot 10^{-5}$	$0,46 \cdot 10^{-8}$
$Al(CH_3)_2Cl$	»	—	$0,46 \cdot 10^{-7}$	$0,43 \cdot 10^{-6}$	—	—
$AlCH_3Cl_2$	»	—	$0,14 \cdot 10^{-6}$	$0,13 \cdot 10^{-5}$	—	—

* Константу электролитической диссоциации определяли по формуле $K = a^2/(1-a)$; степень электролитической диссоциации — из соотношения $a = \lambda/\lambda_\infty$, а λ_∞ оценивали по формуле Вальдена $\lambda_\infty \cdot \sqrt{M} = 11,5$.

Методом ЭПР показано (рис. 3), что модифицирование системы I даже такой кислотой Льюиса, как этилалюминийхлорид, значительно снижает скорость восстановления $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{2+}$. Еще более ярко указанный эффект проявляется при добавлении к системе I тетрахлоридов олова или титана, которые не только замедляют восстановление за счет превращения части $Al(C_2H_5)_2Cl$ в $C_2H_5AlCl_2$, но и частично окисляют уже образовавшийся трехвалентный титан [2, 6]. Это является одной из причин повышения активности системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(Cl_2H_5)_2Cl$ при полимеризации этилена. Однако вследствие понижения скорости алкилирования $(C_5H_5)_2TiCl_2$ диэтилалюминийхлоридом в присутствии кислот Льюиса концентрация комплексов $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlC_2H_5Cl_2$ и $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlCl_3$ в первые минуты после начала полимеризации, как это следует из рис. 2, мала и постепенно возрастает во времени, что подтверждается повышением скорости полимеризации.

Активирующее действие кислот Льюиса при полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила можно объяснить также с точки зрения ионного механизма действия комплексных катализаторов [7, 8]. Присутствие в растворе более сильных, чем $Al(C_2H_5)_2Cl$, кислот Льюиса ($AlC_2H_5Cl_2$, $AlCl_3$ и др.), т. е. замена комплекса $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$ на комплекс $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlC_2H_5Cl_2$ (либо $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl \cdot AlCl_3$) приводит к увеличению степени поляризации комплексов и увеличению константы электролитической диссоциации на ионы (табл. 2).



Повышение стабильности отрицательных ионов при переходе от $Al(C_2H_5)_2Cl$ к $AlCl_3$ сопровождается повышением времени жизни катализически активного иона $(C_5H_5)_2Ti^+C_2H_5$, а следовательно, повышением кон-

центрации центров роста и увеличением скорости роста цепи. Эти представления находятся в соответствии с тем, что понижение концентрации модифицированного катализатора, сопровождающееся увеличением степени электролитической диссоциации упоминавшихся выше комплексов (табл. 2), приводит к возрастанию удельной скорости полимеризации и к увеличению скорости роста цепи (рис. 2). Если это действительно так, то при полимеризации этилена в присутствии системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ замена углеводородных растворителей на полярные хлорсодержащие, видимо, способствует не только увеличению полярности и активности комплексов, но и возрастанию вклада свободных ионов типа $(C_5H_5)_2Ti^+Cl^-$, в общую активность системы.

Активирующее воздействие кислот Льюиса при полимеризации олефинов на комплексных катализаторах имеет, видимо, общий характер. Так, например, модификация системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_n \cdot Cl_{3-n}$, (π - C_3H_5NiBr) $_2 - Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ кислотами Льюиса приводит к значительному возрастанию их активности в процессах олигомеризации этилена [9–11].

В противоположность кислотам, типичные основания Льюиса — тиофен, пиридин, триэтиламин, диэтиловый эфир — резко уменьшают скорость полимеризации, а также увеличивают длительность стационарного действия системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ и молекулярную массу образующегося ПЭ (рис. 4, 5). Попытка осуществить полимеризацию этилена на системе $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl - Al(C_2H_5)_2Cl + (AlC_2H_5Cl_2)$ в среде диэтилового эфира при соотношении $Al : Ti = 10$ (при 20°) закончилась неудачей. Добавление 10 мл эфира к 0,6 л хлористого этила при полимеризации этилена на системе I ($P_{C_2H_4} = 1,0$ tor, 20° , $c_{Ti} = 0,3$ ммоль/л, $Al : Ti = 10$) также полностью предотвращает полимеризацию. Ингибирующее действие оснований Льюиса при полимеризации, очевидно, обусловлено тем, что они, образуя комплексы с алюминийорганическими соединениями, разрушают активные центры. Комpleксы $AlCl_3$ и $AlC_2H_5Cl_2$ с основаниями Льюиса характеризуются относительно высокой стабильностью, и поэтому в трехкомпонентных системах этого типа в первую очередь разрушаются, по-видимому, наиболее поляризованные и активные комплексы. Полимеризация этилена на $(C_5H_5)_2TiRCl$ в присутствии оснований Льюиса, как и в их отсутствие, не имеет места. Методы эксперимента и характеристики применявшихся реагентов описаны в предыдущих сообщениях [1–4].

В работе принимала участие С. М. Ким, за что авторы выражают ей искреннюю признательность. Авторы благодарны также А. Е. Шилову за интерес к работе и участие в обсуждении ее результатов.

Отделение института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

- П. Е. Матковский, Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А16, 175, 1974.
- В. Н. Белова, М. П. Герасина, Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1972, № 3, 7.
- П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян, А. П. Лисицкая, Ю. В. Киссин, Т. И. Соловьева, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А12, 2286, 1970.
- G. V. Belov, A. P. Lisitskaya, T. I. Solovjeva, N. M. Chirkov, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
- А. Е. Шилов, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Чирков, Х.-М. А. Брикенштейн, П. Е. Матковский, Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, Пат. ФРГ 2123088, 1971; Франц. пат. 2140870, 1973; Пат. США 3781220, 1971; Англ. пат. 1348693, 1974.
- П. Е. Матковский, Т. И. Ларкина, Т. С. Джабиев, Л. Н. Руссиян, Г. А. Бейхольд, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2407.
- Г. П. Белов, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., Б12, 632, 1970.
- G. P. Belov, V. I. Kuznetsov, T. I. Solovjeva, N. M. Chirkov, S. S. Ivanchev, Makromolek. Chem., 140, 243, 1970.
- А. Е. Шилов, Диссертация, 1966.
- Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 11, 2515, 1967.
- A. W. Langer, Preprints Developm. of Petrol. Chem., J. Amer. Chem. Soc., 77(2), B119, 1972; Chem. and Engng. News, 50, 16, 1972.