

УДК 541.64:547.1.128

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

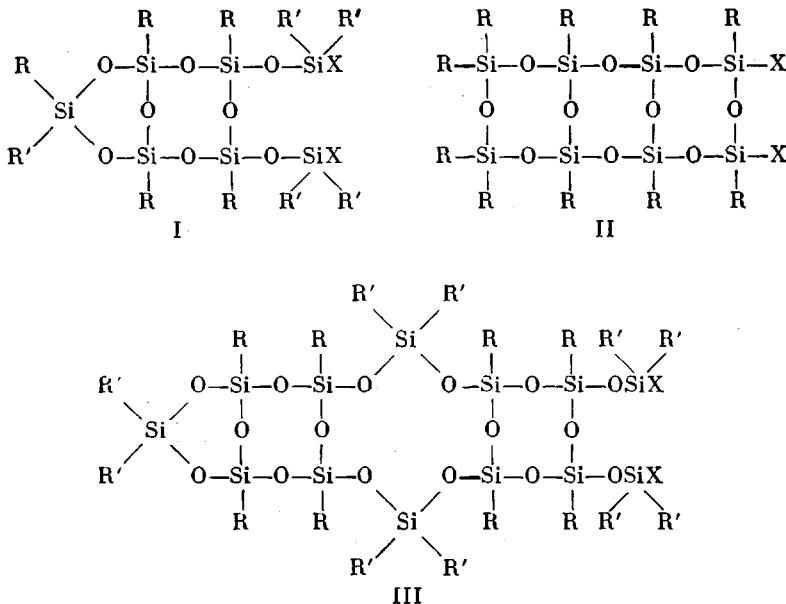
*К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Д. Я. Цванкин,
А. И. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани,
М. Г. Витовская, Я. В. Генин, Г. Ф. Колбина*

Исследована реакция гетерофункциональной поликонденсации бифункциональных би-, три- и тетрацикlosилоксанов, содержащих в поликлиническом блоке органоциклотри-, органоциклотетра- и органоциклогексасилоксаны, с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами. Установлено, что при взаимодействии *bis*-(хлордиметилсилокси)органобициклических силикоксанов с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами образуются блок-сополимеры линейного строения, при замене *bis*-(хлордиметилсилокси)функциональных групп на *bis*-[диэтиламино(диметил)силокси]производные получаются полимеры трехмерного строения. Использование в реакции поликонденсации акцепторов хлористого водорода способствует более глубокому протеканию реакции по пути межмолекулярного взаимодействия, в результате выход полимеров увеличивается до 85 %. Найденные гидродинамические параметры для синтезированных блок-сополимеров не обнаружили существенного возрастания жесткости макромолекулярной цепи. Рентгенографическим методом показано, что ответственным за изменение межплоскостных расстояний в блок-сополимерах является полициклическая структура: с увеличением ее содержания наблюдается увеличение межцепных расстояний до 10,4 Å. При малой длине одноцепных участков межцепное расстояние может быть отнесено к расстоянию между полициклическими блоками.

В литературе имеется несколько сообщений о синтезе полимеров с чередующимися диоргансилоксановыми и органосилесквиоксановыми [1—5] или диоргансилоксановыми распределенными звеньями в циклической двухцепной макромолекуле полимера [6]. В первой серии работ для синтеза полимеров были использованы продукты реакции согидролиза диметилдихлорсилана с метилтрихлорсиланом [1], диметилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом [2, 3] или метилфенилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом [4]. В результате анионной полимеризации этих продуктов при равном соотношении диоргансилоксановых звеньев были получены полимеры трехмерного строения. При полимеризации бициклических силикоксанов с различной длиной диметилсилоксановой цепи между двумя циклотетрасилоксановыми кольцами получены пространственно-сплите полимеры [5]; сополимеризация октаметилциклотетрасилоксана с полифенилсилесквиоксаном привела к образованию растворимых низкомолекулярных полимеров [6].

В настоящей работе сделана попытка получить кремнийорганические блок-сополимеры, построенные из диоргансилоксановых звеньев и поликлинических фрагментов различного строения. Введение жестких полициклических блоков в одноцепную гибкую силоксановую цепь может привести не только к изменению механических свойств, но и повысить термостойкость таких полимеров, поскольку полициклические блоки могут препятствовать реакции передачи цепи, идущей с выделением циклов, характерной для одноцепной диоргансилоксановой цепи [7].

Для синтеза кремнийорганических блок-сополимеров были использованы α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны и дифункциональные полиорганическиециклосилоксаны следующего строения:



где X: Cl, N(C₂H₅)₂, OH; R: C₆H₅; R': CH₃, C₆H₅.

При исследовании поликонденсации соединений со структурой I: I_a, 1-диметил-5, 7-бис-(хлордиметилсилокси)-3, 5, 7, 9-тетрафенилбицикло[3.3.1]октана (Ia) и 1-метил-1-фенил-5, 7-бис-(хлорметилфенилсилокси)-3, 5, 7, 9-тетрафенилбицикло[3.3.1]октана (Ib) с α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами в 80% -ном растворе в бензоле при постепенном подъеме температуры от 25 до 70° конверсия по хлористому водороду составляла не более 60%, а выход полимеров после переосаждения — 40—45%. Образующийся HCl не может быть мгновенно удален из реакционной смеси током аргона, поэтому в данных условиях синтеза нельзя исключить протекание реакции гомоконденсации α, ω -дигидроксидиметилполисилоксана. В результате, помимо образования органосилоксанов, может идти увеличение длины диолов и, следовательно, блоков различной длины.

Полный анализ реакционной смеси, полученной при взаимодействии соединения Ia с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном показал, что образуется 45% полимера с $\eta_{sp} = 0,20 \text{ dl/g}$; хроматографическим анализом было подтверждено отсутствие октаметилциклотрасилоксана в продуктах реакции. При разгонке продуктов, оставшихся при переосаждении полимера в растворе в смеси бензол — метanol, было выделено соединение с $T_{\text{кип}} = 220—222^{\circ} \cdot 10^{-3} \text{ tor}$. На основании данных элементного анализа, ПМР-спектра и молекулярной массы этому соединению приписана структура

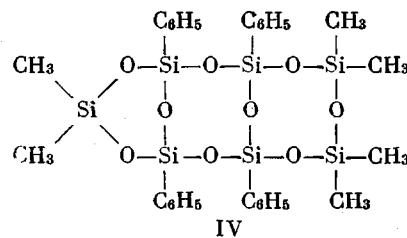


Таблица 1

Кремнийорганические блок-сополимеры с органобицикlopентасилоксановыми фрагментами в цепи

Поли- мер, №	Коэффи- циент полиме- ризации диола <i>n</i>	Пуд 1%-ного раствора полимера в бензоле, 20°	Брутто-формула звена полимера	Элементный сос- тав *, %			T _C , °C	d ₁ , Å	Вы- ход, %
				C	H	Si			

Блок-сополимеры на основе Iб

1	2	0,22	C ₄₉ H ₅₆ Si ₉ O ₁₁	54,73 54,80 53,03 49,68 50,00 45,85 45,65 41,37 41,05 39,51 39,23 36,11 36,31	5,34 5,25 5,56 6,06 5,88 6,53 6,44 7,17 7,03 7,25 7,23 7,43 7,67	23,06 23,54 24,66 25,28 26,03 26,67 29,39 32,05 32,33 33,71 33,50 35,44 35,34	—	10,4	59,2
2	4	0,13	C ₅₃ H ₆₈ Si ₁₁ O ₁₂	52,09	5,60	25,28	—	10,4–10,5	76,0
3	6	0,22	C ₅₇ H ₈₀ Si ₁₃ O ₁₄	49,68	6,06	26,03	—	9,8–9,6	83,0
4	12	0,15	C ₆₉ H ₁₁₆ Si ₁₉ O ₂₁	45,85	6,53	29,17	—	9,4	61,0
5	25	1,07	C ₉₅ H ₁₉₄ Si ₃₂ O ₃₄	45,65	6,44	29,39	—	8,2–8,0	74,0
6	35	0,15	C ₁₁₅ H ₂₅₄ Si ₄₂ O ₄₄	41,37	7,17	32,05	—	8,2	68,0
7	70	0,33	C ₁₈₅ H ₄₆₆ Si ₇₇ O ₇₉	39,23	7,23	33,50	—	7,7	62,0

Блок-сополимеры на основе Iа

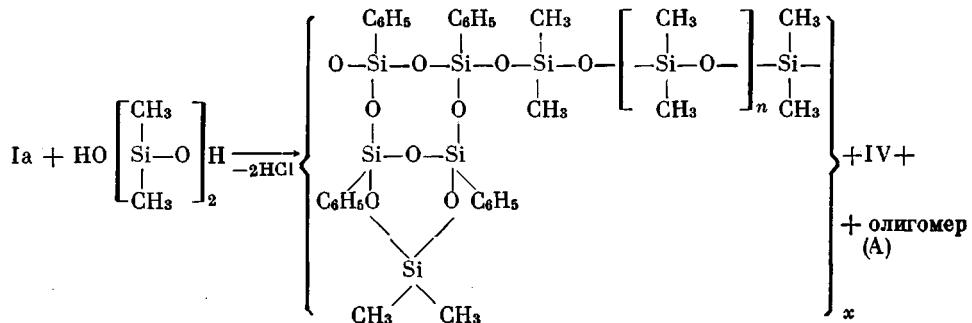
8	2	0,09	C ₃₂ H ₅₀ Si ₉ O ₁₁	45,87 46,03 44,15 44,06 42,49 42,60 39,71 39,81 37,25 37,05 34,34 34,44	5,95 5,68 6,62 6,03 6,41 6,21 6,55 6,80 7,15 7,30 7,65 7,78	28,02 28,49 29,54 29,82 30,94 30,83 32,51 32,75 34,78 34,65 36,44 36,64	23	—	58,0
9	4	0,25	C ₃₈ H ₆₂ Si ₁₁ O ₁₃	42,49	6,41	30,94	2	—	55,0
10	6	0,12	C ₄₂ H ₇₄ Si ₁₃ O ₁₅	42,60	6,21	30,83	-22	—	71,0
11	12	0,16	C ₅₄ H ₁₁₀ Si ₁₉ O ₂₁	39,71	6,55	32,51	—	—	62,0
12	25	0,27	C ₈₀ H ₁₈₈ Si ₃₂ O ₃₄	39,81 37,25 37,05	6,80 7,15 7,30	32,75 34,78 34,65	-60	—	63,0
13	70	0,13	C ₁₇₀ H ₄₅₈ Si ₇₇ O ₇₉	34,34 34,44	7,65 7,78	36,44 36,64	-50	—	53,0

* Здесь и в табл. 3 в числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Найдено, %: C 48,79; H 5,33; Si 26,51, H_{Me} : H_{Ph} = 1,00 : 1,20. C₃₀H₅₈Si₇O₉. Вычислено, %: C 48,74, H 5,18, Si 26,59, H_{Me} : H_{Ph} = 1,00 : 1,11.

Кроме этого, было получено ~13% продуктов реакции, в которых соотношение протонов метильных и фенильных групп равно 1,37 : 1,00, т. е. близко к соотношению 1,59 : 1,00, вычисленному для соединения, образующегося при внутримолекулярной циклизации диола с бициклическим соединением; однако при разгонке выделить индивидуальное соединение не удалось, так как образуется спиртный полимер.

Таким образом, на основании анализа выделенных побочных продуктов можно предложить следующую схему реакции Ia с диолом:



Чтобы исключить реакцию гомоконденсации диолов, дальнейшее исследование реакции гетерофункциональной поликонденсации соединений со структурой I и диолами было проведено в растворе в бензole в присутствии

Таблица 2
Данные анализа соединений типа II

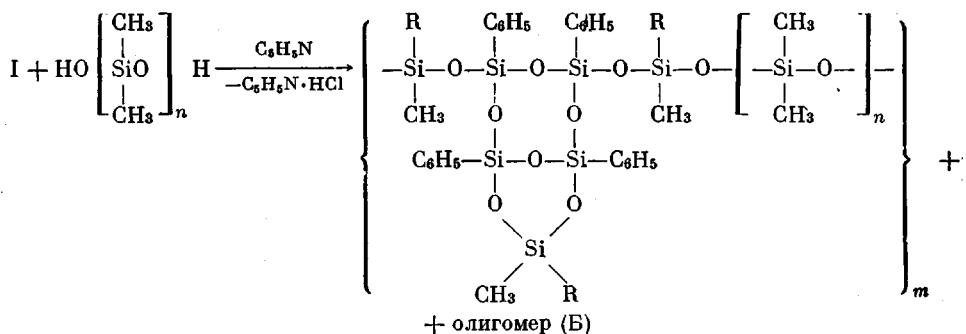
Обозначение соединения	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}/\text{тор}$	Элементный состав *, %			
		C	H	Si	Cl/OH
IIa	$(350-360)/10^{-4}$	58,61	4,17	18,67	4,54
		58,75	4,10	18,31	5,78
IIб	-	59,75	4,58	19,12	2,87
		60,57	4,04	18,88	2,80
IIв **	$(320-330):8 \cdot 10^{-4}$	59,61	4,99	20,92	-
		59,42	5,13	21,05	-

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Соотношение интенсивности сигналов протонов на ПМР-спектрах $\text{H}_{\text{Me}}:\text{H}_{\text{Pn}} = 1,00:2,78$ и $1,00:2,77$ соответственно найдено и вычислено.

пиридина, как акцептора HCl . При взаимодействии соединений I с диолами различной длины ($n=2, 4, 6, 12, 25, 35$ и 70) получены полимеры, полностью растворимые в органических растворителях и представляющие при комнатной температуре каучукоподобные вещества или сильновязкие жидкости; выход $67-85\%$.

На основании данных, приведенных в табл. 1, и ИК-спектров можно заключить, что поликонденсация соединений Ia и Ib с α, ω -дигидроксиолидиметилсилоксанами в присутствии акцептора хлористого водорода проходит по схеме



где $\text{R}: \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

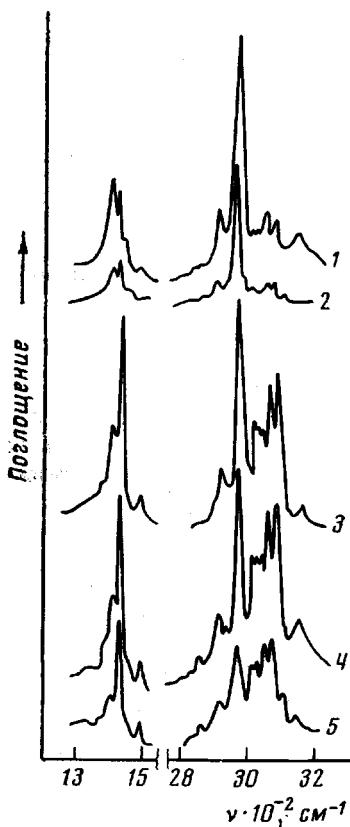


Рис. 1. ИК-спектры блок-сополимеров, полученных взаимодействием бициклического соединения Ia с α , ω -дигидроксиполиметилсиликсантами HO $[(CH_3)_2SiO]_nH$ при $n=70$ (1), 35 (2), 6 (3), 4 (4), 2 (5)

При исследовании поликонденсации 1,1-диметил-5,7-бис-(диэтиламинодиметилсиликси)-3, 5, 7, 9-тетрафенилбициклогексасилоксана (I с X : NEt₂) с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном было найдено, что реакция протекает с выделением диэтиламина, идентификацию которого осуществляли по т. кип. и хроматографически. Однако уже при конверсии по диэтиламину 15—17% образовывался пространственно-спиральный полимер. Возможность разрыва силоксановой связи диэтиламином в триметилтрифенилциклотрисилоксане с образованием комплекса с переносом заряда была отмечена в работе [8]. При анализе ИК-спектров полимеров, полученных по схеме Б, обнаружено, что полосы поглощения, характерные для связи Si—OH, отсутствуют. Это является дополнительным подтверждением достаточно глубокого протекания поликонденсации в присутствии акцепторов хлористого водорода.

Поскольку исходные соединения Ia и Ib имели в бициклической структуре как ме-

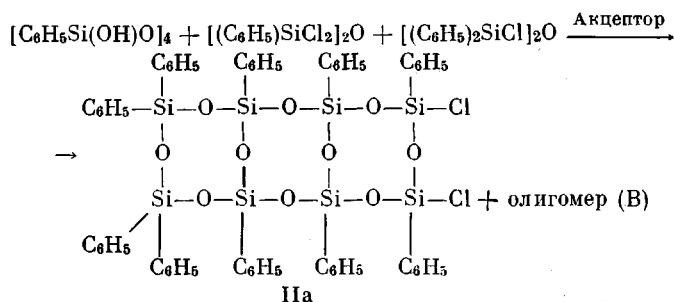
тильные, так и фенильные группы, и никаких новых связей в процессе реакции не образовывалось, то при сопоставлении ИК-спектров полимерных образцов мы смогли проследить только тенденцию изменения соотношения между валентными асимметричными колебаниями CH₃-групп при 2900 cm^{-1} и валентными составными колебаниями CH-связей монозамещенного фенильного кольца при 3030—3070 cm^{-1} . Кроме того, наблюдалось изменение интенсивностей полос при 1410—1412 cm^{-1} , характерных для Si—CH₃-связей и при 1435 cm^{-1} — связи —Si—C₆H₅ (рис. 1).

В ИК-спектрах для полимеров 2 и 3 (табл. 1) по сравнению с полимером 1 в области 2900—3100 cm^{-1} наблюдается резкое увеличение интенсивности для CH₃-групп по сравнению с максимумами CH-связей монозамещенного бензольного кольца. В области 1000—1100 cm^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний Si—O—Si-связей, появляется дублетное расщепление при 1020—1030 и 1090—1100 cm^{-1} , после того как длина гибкого участка достигает 12—14 силоксановых звеньев. При взаимодействии соединений Ia и Ib с диолами, где $n=2$, 4 и 6, в синтезированных полимерах появляется либо широкая полоса 1020—1130 cm^{-1} , либо намечается тенденция к расщеплению этой полосы, но при этом второй максимум остается достаточно широким (1060—1100 cm^{-1}). По-видимому, в случае коротких диметилсиликсановых звеньев проявляется сильное влияние бициклических структур, что приводит к уширению полосы поглощения Si—O—Si-связей.

Результаты исследования гидродинамических свойств (характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии и седиментации), а также двойного лучепреломления в потоке для полимера на основе Ib и 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксана находятся в соответствии с его предполагаемой линейной блок-сополимерной структурой. Действительно,

при $M_{SD}=57 \cdot 10^{-3}$ [η]=0,22 дл/г, что не характерно для жесткоцепных полимеров, например лестничных полисилоксанов [9]. Приведенное двойное лучепреломление для этого полимера имеет также небольшое значение ($\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = -7 \cdot 10^{-10}$), практически совпадающее для линейного полиметилфенилсилоксана [10].

Для выяснения влияния концентрации циклических структур в цепной макромолекуле на ее равновесную жесткость были синтезированы трициклические соединения типа II с функциональными группами; их получали взаимодействием *чис*-тетрагидрокситетрафенилциклотрасилоксана с 1,3-дихлортетрафенил- и 1,1,3,3-тетрахлордифенилдисилоксаном по реакции



Для подтверждения строения соединения IIa были получены его дигидрокси-(IIб) и trimетилсилокси-производные (IIв) (табл. 2). Данные элементного анализа, ПМР и ИК-спектров, полученные для синтезированных производных, подтверждают структуру соединения IIa.

При исследовании поликонденсации полученного соединения IIa с диолами ($n=1, 2, 4, 6, 12, 25$ и 70) в 80%-ном растворе в бензоле в присутствии акцептора хлористого водорода, получены полностью растворимые в неполярных растворителях полимеры. Свойства синтезированных полимеров представлены в табл. 3. Из данных элементного анализа, приведенных в табл. 3, видно достаточно хорошее совпадение между полученными и расчетными значениями для всех звеньев полимеров независимо от длины полидиметилсилоксановой цепи. Вязкостные характеристики свидетельствуют, что при малых значениях $n=1, 2$ и 4 образуются низкомолекулярные полимеры. Однако при фракционировании полимера I (табл. 3) получена фракция (28% общего веса переосажденного полимера), для которой $[\eta]=-0,12$ дл/г (в бензole) и $M_{SD}=74 \cdot 10^3$. Из сопоставления структур мономерных звеньев полимеров на основе I (табл. 1) и полимера I (табл. 3) можно было бы ожидать, что равновесная гибкость макромолекул последнего будет меньше. Это в свою очередь могло бы привести к увеличению отрицательного значения двойного лучепреломления. Опыт дает для полимера I (табл. 3) значение $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = -5 \cdot 10^{-10}$, практически совпадающее с

анизотропией полимера, полученного по реакции Б. Хотя химическая структура циклических фрагментов в этих полимерах различна, из сопоставления значения $\Delta n/\Delta \tau$ невозможно сделать каких-либо выводов о сравнительной жесткости макромолекул этих двух полимеров.

Для синтезированных полимеров с би- и трициклическим фрагментом в линейной цепи проведено сравнительное рентгенографическое исследование. При проведении исследования использованы фотографический и ионизационный способы регистрации рассеянных рентгеновых лучей (CuK_{α} -излучение). Все полимеры как с би-, так и с трициклическими фрагментами независимо от длины одноцепного участка дают на рентгенограммах два аморфных гало. Известно, что первое аморфное гало d_1 характеризует среднее межцепное расстояние в аморфном полимере. Значение d_1

Таблица 3

Кремнийорганические блок-сополимеры с три- и тетрациклическими фрагментами в цепи

Поли- мер, №	Коэффи- циент полими- резации диола n	$\eta_{уд}$ 1%-ного рас- твора полими- ра в бензоле при 20°	Брутто-формула звена полимера	Элементный сос- тав, %			T_c , °C	d_i , Å	Вы- ход, %
				C	H	Si			

Блок-сополимеры на основе IIa

1	1	0,03	C ₆₂ H ₅₆ Si ₉ O ₁₂	59,12 59,77	4,41 4,53	20,11 20,28	110	11,1	97,0
2	2	0,03	C ₆₄ H ₆₂ Si ₁₀ O ₁₂	58,80 58,95	4,68 4,79	21,32 21,53	77	10,7	66,9
3	4	0,06	C ₆₈ H ₇₄ Si ₁₂ O ₁₄	55,46 56,24	5,27 5,13	21,67 23,20	48	10,8	85,0
4	6	0,08	C ₇₂ H ₈₆ Si ₁₄ O ₁₆	51,27 54,05	5,64 5,41	24,89 24,57	35	—	90,4
5	12	0,12	C ₈₄ H ₁₂₂ Si ₂₀ O ₂₃	48,51 48,93	5,87 5,90	27,18 27,24	22	9,8	58,3
6	25	0,15	C ₁₁₀ H ₂₀₀ Si ₃₃ O ₃₆	43,24 43,66	6,54 6,66	30,61 30,63	-5	8,0	78,7
7	70	0,13	C ₂₀₀ H ₄₇₀ Si ₇₈ O ₈₁	37,98 37,75	7,56 7,44	34,57 34,43	—	7,8	83,7

Блок-сополимеры на основе III, где X : Cl

8	2	0,09	$C_{62}H_{82}Si_{15}O_{19}$	<u>47,88</u>	<u>5,45</u>	<u>27,30</u>	-	10,5	-
				<u>47,96</u>	<u>5,32</u>	<u>27,13</u>			
9	4	0,15	$C_{68}H_{94}Si_{17}O_{21}$	<u>46,46</u>	<u>5,96</u>	<u>28,07</u>	-	10,1	-
				<u>46,60</u>	<u>5,57</u>	<u>28,07</u>			
10	6	0,11	$C_{70}H_{106}Si_{19}O_{23}$	<u>45,24</u>	<u>5,61</u>	<u>28,67</u>	-	8,8	-
				<u>45,46</u>	<u>5,77</u>	<u>28,85</u>			
11	12	0,23	$C_{89}H_{142}Si_{25}O_{29}$	<u>43,07</u>	<u>6,18</u>	<u>30,74</u>	-	9,4	-
				<u>42,93</u>	<u>6,23</u>	<u>30,60</u>			
12	25	0,69	$C_{108}H_{220}Si_{38}O_{12}$	<u>40,00</u>	<u>6,77</u>	<u>32,55</u>	-	8,8	-
				<u>39,81</u>	<u>6,80</u>	<u>32,75</u>			
13	70	0,22	$C_{198}H_{490}Si_{83}O_{87}$	<u>35,89</u>	<u>7,55</u>	<u>35,40</u>	-	7,8	-
				<u>36,05</u>	<u>7,48</u>	<u>35,34</u>			

для полимеров с бициклической структурой в цепи меняется от 7,7 до 10,4 Å; увеличение межплоскостного расстояния наблюдается при уменьшении длины одноцепочного участка. Наиболее резкая тенденция к возрастанию d , наблюдается при переходе от $n=35$ к $n=12$.

Межплоскостные расстояния d_1 в случае трициклической структуры в макромолекулярной цепи меняются от 7,8 Å ($n=70$) до 11,1 Å ($n=1$). Значение d_2 для полимеров с би- и трициклической структурой остается постоянным (4,8–4,9 Å). Из рис. 2 видно, что при $n=1$ и 2 достигается максимальное межцепное расстояние. Значения d_1 в этих полимерах приближаются к межцепному расстоянию полиалкилфенилсилексиоксанового полимера ($d_1=11,5$ Å) [11]. При средних значениях длины гибкого участка ($n=25$) на первом гало могут быть выделены два максимума, соответствующие значениям $d_1=10,8$ и 7,8 Å (рис. 3, a). Для полимера 2 (табл. 1), в котором фактическая величина одногенного участка соответствует $n=4$, $d_1=10,4$ Å, для полимера с трициклическим фрагментом при $n=4$, $d_1=10,8$ Å (табл. 3).

Таким образом, изменения межцепных расстояний находятся в непосредственной связи с длиной полидиметилсилоксанового участка. При оди-

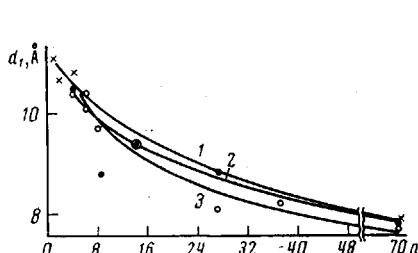


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний от длины гибкого участка в блок-сополимерах с три- (1), тетра- (2) и бициклической (3) структурами

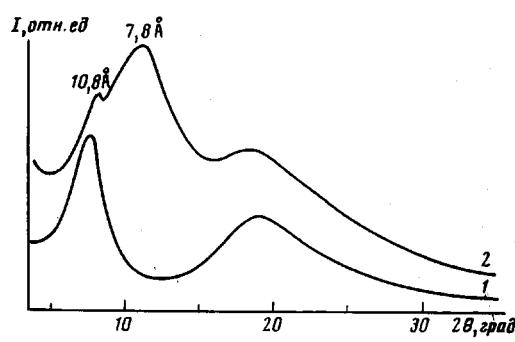


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы блок-сополимеров, построенные из трициклических структур и полидиметилсилоксановых звеньев с $n=1$ (1) и 25 (2)

наковой структуре жестких блоков максимальная разница межцепных расстояний в зависимости от значения n составляет 3,0–3,3 Å. Структурные вариации полициклических соединений оказывают значительно меньшее влияние на межцепные расстояния; тем не менее набор кривых на рис. 2 показывает, что увеличение объема полициклического фрагмента приводит к незначительному возрастанию межцепного расстояния во всем диапазоне длин одноцепного блока.

Для дальнейшего выяснения влияния объема полициклических блоков на свойства полимеров по методике [12] были синтезированы соединения со структурой III. При взаимодействии соединений типа III с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксантами различной длины ($n=2, 4, 6, 12, 25$ и 70) были получены полимеры, свойства которых также представлены в табл. 3. Сравнительное рентгенографическое исследование, проведенное для полимеров с тетрациклическими фрагментами в цепи показывает, что межцепные расстояния близки к межцепным расстояниям полимеров с би- и трициклическими фрагментами в цепи. Существенного возрастания d_1 при малых длинах мы не смогли наблюдать, поскольку минимальная длина одноцепного участка соответствовала значениям $n+2$, т. е. октаметилтетрасилоксану. Ранее было показано, что при переходе от линейного к разветвленному полидиметилсилоксану межцепное расстояние изменяется от 7,7 до 8,0 Å [13]. В случае полимеров с жесткими полициклическими блоками в одноцепной гибкой макромолекуларной цепи условно можно считать, что эти блоки образуют разветвленную структуру и тогда, по-видимому, при малых значениях n (1, 2 и 4) первое гало соответствует межцепному расстоянию между полициклическими блоками; с увеличением значений n (до 35–70) d_1 приближается к межцепному расстоянию в полидиметилсилоксане, т. е. в блок-сополимерах с большими гибкими одноцепными блоками межцепное расстояние определяется в основном гибкой макромолекуларной цепью. В случае, когда первое гало можно разделить на два максимума (рис. 3), очевидно, что $d_1=10,8$ Å – это расстояние между полициклическими блоками, а $d_1=7,8$ Å характеризует упаковку гибких сегментов.

Термогравиметрические исследования полимеров с жесткими полициклическими блоками в цепи показывают, что уменьшение длины полидиметилсилоксанового участка приводит к уменьшению потери в массе с 70 до 20% в интервале температур 370–600°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 144.
 2. К. А. Андрианов, С. М. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, Ж. общ. химии, 28, 685, 1958.
 3. А. И. Петрашко, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1005.
 4. К. А. Андрианов, С. М. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, Пласт. массы, 1960, № 3, 20.
 5. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Высокомолек. соед., 6, 1662, 1964.
 6. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. Г. Завальский, Пласт. массы, 1967, № 6, 48.
 7. T. H. Thomas, T. C. Kedrick, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.
 8. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, Докл. АН СССР, 199, 597, 1971.
 9. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А14, 369, 1972.
 10. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Биноградов, И. Н. Штеникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C 23, 385, 1968.
 11. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., Б16, 208, 1974.
 12. К. А. Андрианов, А. Г. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, К. Н. Распопова, Докл. АН СССР, 224, 825, 1975.
 13. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б10, 320, 1968.
-