

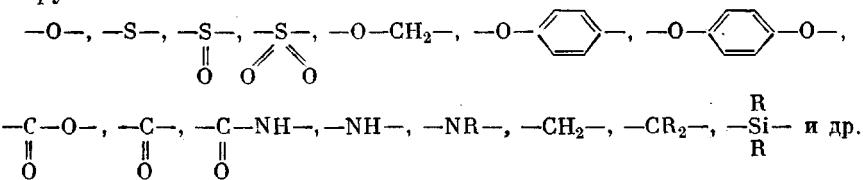
УДК 541.64 : 542.954

РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ **Котон М. М.*

Обзор

Рассмотрены различные типы реакций внутримолекулярной циклизации линейных макромолекул полимеров: при взаимодействии регулярно расположенных функциональных групп (COOH , CONH_2 , CN и др.) в боковой цепи макромолекул; в реакциях твердофазной внутримолекулярной циклизации линейных полимеров (полигидразиды, полiamидокислоты) с образованием высокотермостойких гетероциклических полимеров; последовательные реакции внутримолекулярной циклизации в цепях линейных макромолекул, приводящие к образованию лестничных и блоклестничных полимеров.

За последние годы достигнуты большие успехи в получении термостойких высокоплавких полимеров с циклами в цепи, что связано с проведением систематических исследований по установлению связи между структурой и термостойкостью полимеров [1]. Наряду с прямыми методами получения новых термостойких полимеров (полимеризация, поликонденсация) важное место занимает химическая модификация линейных макромолекул полимеров, особенно при создании полимеров со специальными свойствами (термостойкие, огнестойкие, радиационностойкие, устойчивые к агрессивным средам, полупроводниковые, ионообменные, физиологически активные и другие). Одним из таких направлений являются реакции внутримолекулярной циклизации в цепях линейных макромолекул, что может осуществляться различными способами. Основной целью синтезов является конструирование новых высокотермостойких и высокопрочных полимеров таким образом, чтобы основная цепь макромолекул состояла из большого числа жестких, очень устойчивых к температурным воздействиям циклов, групп атомов и атомов. Это в первую очередь 5- и 6-членные ароматические и гетероциклические группировки, разделенные одинарными связями или конденсированные друг с другом в жесткие фрагменты. Для регулирования степени жесткости с целью придания полимерам необходимых деформационно-прочностных свойств и модификации их свойств между циклами вводят различные атомы и группы атомов:

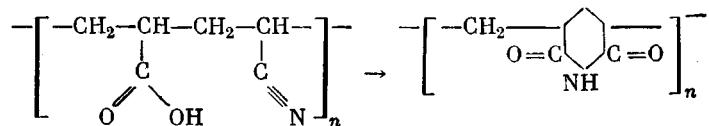


* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул», г. Ленинград, 1976 г.

Создание циклических полимеров связано с подбором условий, обеспечивающих оптимальные условия полноты завершенности циклообразования в макромолекулах полимеров. Как показывает накопленный экспериментальный материал, создание новых высокотермостойких полимеров, содержащих различные циклические фрагменты в основной цепи, является сложной и трудной задачей и требует проведения широких поисковых экспериментальных и теоретических исследований.

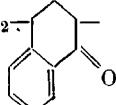
**Реакции в цепях линейных макромолекул
между регулярно расположенными функциональными
группами, приводящие к образованию в основной цепи
регулярных циклических структур**

Одним из первых по времени методом синтеза термостойких и химически-стойких полимеров являются реакции внутримолекулярной циклизации линейных макромолекул, содержащих регулярно расположенные функциональные группы в боковой цепи. Первыми реакциями такого типа может служить образование полиметакрилового ангидрида из полиметакриловой кислоты [2], образование полиметакрилимида и его замещенных из полиметакриламида и его производных [3, 4]. Так, при получении полиметакрилимида образуется термостойкий, химически стойкий с хорошими прочностными свойствами материал, нашедший практическое применение [5]. Полимеры с циклами в основной цепи также образуются из различных регулярных сополимеров. Так, сополимеры акриловой (метакриловой) кислоты с акрило(метакрило)нитрилом образуют глутаримид по схеме



Глутаримид образует бесцветные пленки с теплостойкостью 195° [6]. Ряд сополимеров винилового ряда при внутримолекулярной циклизации образуют различные циклические структуры (например, пятичленные циклические лактоны) [7].

Также успешно использовались для образования полимеров с циклами в цепи реакции внутримолекулярной циклизации с использованием реакции Фриделя – Крафтса. При взаимодействии ПВХ с ароматическими углеводородами наблюдалось образование в полимерной цепи индановых циклов [8], а при внутримолекулярном каталитическом ацилировании сополимеров стирола и производных акриловой кислоты или малянового ангидрида получали полимеры, содержащие термостойкие метилентетрапеновые циклы $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-$ [9].



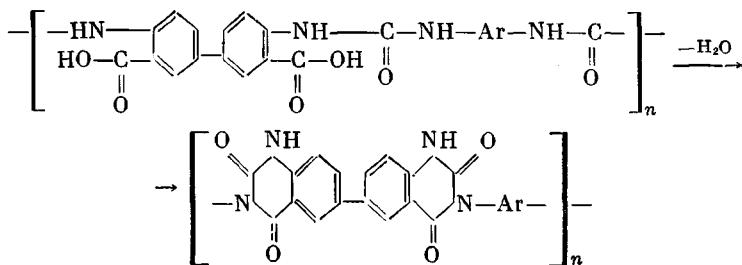
Недавно было показано, что при катионной полимеризации 2-фенил-1,3-бутадиена в присутствии катализаторов типа Фриделя – Крафтса за счет внутримолекулярной циклизации получаются растворимые полимеры, содержащие в основной цепи гидрофенантреновые циклы [10].

**Реакции внутримолекулярной циклизации в цепях
линейных макромолекул, приводящие к образованию
высокотермостойких гетероциклических полимеров**

Реакции твердофазной внутримолекулярной циклизации линейных макромолекул. Реакции внутримолекулярной твердофазной циклизации являются очень интересным и практически важным видом поликонден-

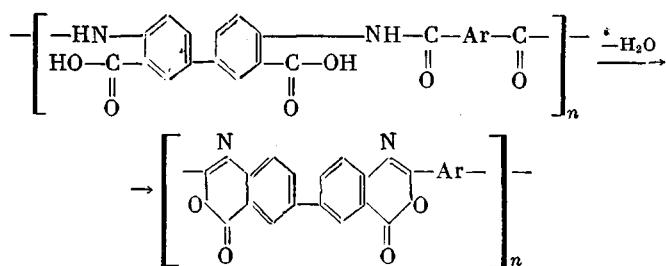
сации, с помощью которой можно получать термостойкие, химически стойкие и радиационностойкие полимеры путем ее проведения непосредственно на полимерном материале (пленки, волокна). Механизм и кинетика этой реакции изучены недостаточно. Вместе с тем специфичность ее протекания неоднократно отмечалась при рассмотрении циклодегидратации поли-*o*-оксамидов [11], полигидразидов [12], полiamидокислот [13]. Она заключается в достижении предельного значения степени конверсии при каждой данной температуре. Специфичность твердофазных превращений проявляется в диффузном характере отвода продуктов реакции и особенностями изменения структуры полимера в процессе реакции: конформации цепи, плотности упаковки, характере надмолекулярных образований, степени взаимной упорядоченности полимерных цепей. Все эти факторы влияют на скорость протекания процесса, осложняя исследование чисто экспериментальными трудностями.

В настоящее время развитие исследований в области изучения двухстадийных процессов внутримолекулярной циклизации идет как по пути ее все более широкого использования для получения новых классов термостойких гетероциклических полимеров, так и по детальному систематическому изучению закономерностей ее протекания. В связи с тем, что за последние годы значительно расширилось число известных диаминов, триаминов, тетраминов, тетракарбоновых кислот, появилась возможность синтеза новых типов термостойких гетероциклических полимеров двухстадийным методом с использованием реакции внутримолекулярной циклизации. При взаимодействии 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидафенила с дизоцианатами образуются полимочевинокислоты, которые в результате внутримолекулярной циклизации превращаются в полихиназолидоны по схеме



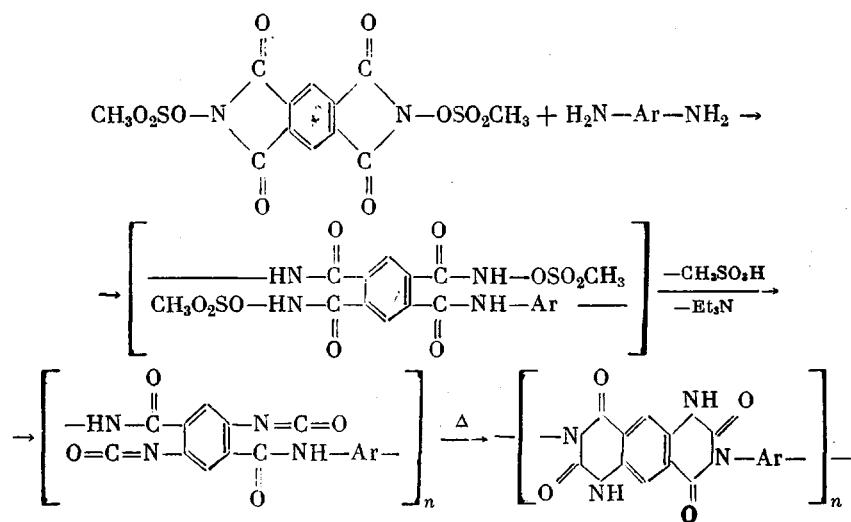
Это пленкообразующие нерастворимые и неплавкие термостойкие полимеры [14].

При взаимодействии 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидафенила с дихлоргидридами ароматических дикарбоновых кислот образуются промежуточные полiamидокислоты, которые при последующей внутримолекулярной циклизации дают полибензооксазиноны по схеме



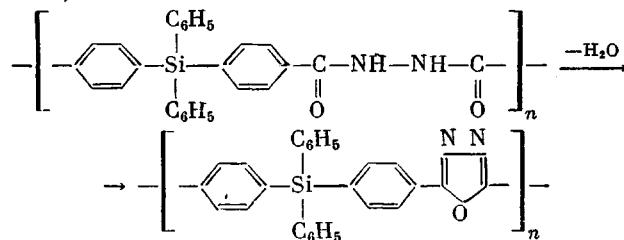
Эти полимеры образуют прозрачные прочные нерастворимые и неплавкие термостойкие пленки [15].

Новый класс термостойких полимеров — полипиримидохиназолинтетраоны — получен на основе N,N'-бис-(мезилокси)пиromеллитимида и ароматических диаминов по схеме



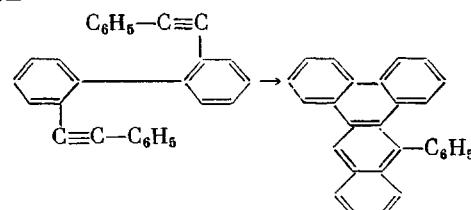
Эти полимеры растворимы в полярных растворителях и имеют температуры начала разложения на воздухе около 450° [16].

Интересно отметить получение термостойких полимеров, содержащих в основной цепи наряду с циклами элементоорганические звенья (например, атома кремния). Так, поли-*N*-(*n*-дифенилсилилбензоил)-*N'*,*N''*-(терефталоил)-*N'''*-(*n*-бензоил)дигидразид при внутримолекулярной циклизации образует поли-(1,4-фенилен)(дифенилсилил)-1,4-фенилен-2,5-(1,3,4-оксадиазол)



Этот кремнийсодержащий оксадиазол интересен тем, что легко растворим в пиридине, из раствора образует пленку, устойчивую до 400° [17].

Несомненный интерес представляет принципиально новый способ внутримолекулярной циклизации, где используется способность к образованию циклических группировок боковых фенилацетиленовых групп [18]. Как было показано авторами на модели, при термической или радиационной обработке 2,2'-ди-(фенилэтинил)бифенила образуется 9-фенилдibenзантрацен



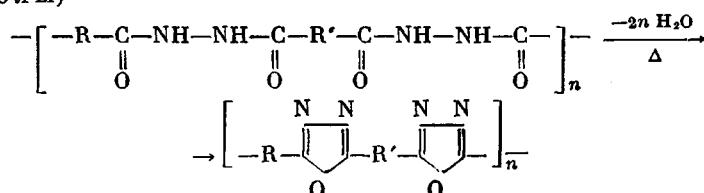
При этом реакция ведется в условиях, когда вещество находится в размягченном состоянии (температура размягчения исходного вещества около 200°), что позволяет вести циклизацию при температуре несколько выше 200° , достигая высокой степени циклизации, с минимальным выделением летучих, а температура размягчения конечного продукта может быть повышена до 400° с сохранением термической стабильности.

Далее были получены полимеры, исходя из аналогично построенных

полифенилхиноксалинов с высокими температурами разложения.

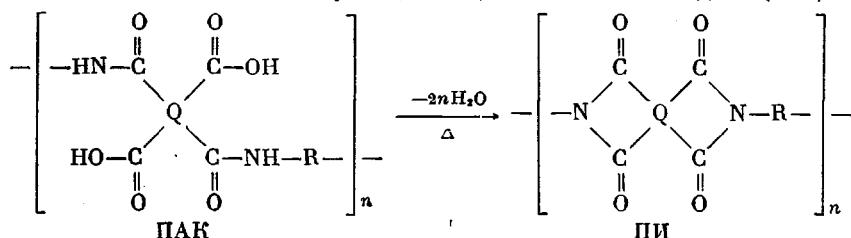
Тот большой интерес, который проявляется в настоящее время к синтезам через осуществление реакций внутримолекулярной циклизации, ставит перед исследователями новые задачи по детальному изучению влияния химических и физических факторов на ее протекание. Как уже указывалось выше, это изучение представляет ряд трудностей и требует систематических исследований. Пока такие исследования ведутся по изучению реакции циклизации при образовании полибензоксазолов [11], поли-(1,3,4-оксадиазолов) [12] и различных полиимидов [19]. В настоящее время установлен ряд закономерностей, влияющих на течение реакции внутримолекулярной циклизации. Например, скорость и полнота циклизации зависят от гибкости цепи исходного полимера, при этом отмечена положительная роль «шарнирного» атома кислорода [20]. Отмечается влияние фазового состояния полимера и показано, что кристалличность является фактором, препятствующим циклизации [21]. Наиболее полно исследуется реакция внутримолекулярной циклизации на примере циклизации полигидразидов в поли-(1,3,4-оксадиазолы) и полииамидокислот в полиимиды.

Реакция твердофазной внутримолекулярной циклизации ароматических полигидразидов в поли-(1,3,4-оксадиазолы)

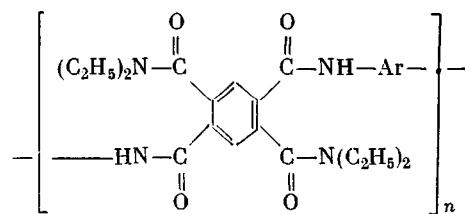


была выбрана для изучения потому, что она не осложнена побочными процессами, благодаря чему позволяет с достаточной достоверностью выяснить ее механизм и кинетику, так как она протекает с низкими скоростями [22]. Кинетику реакции циклообразования оценивали по скорости выделения воды с помощью весов Мак-Бена в изотермических условиях. Реакция идет по уравнению первого порядка. Однако проведение ее в твердом полимерном теле в изотермических условиях вызывает ряд специфических особенностей течения поликлизации. Главная из них сводится к тому, что, несмотря на мономолекулярный характер циклодегидратации, константа скорости монотонно убывает по мере протекания процесса циклизации, что приводит к практическому прекращению реакции на различных стадиях превращения в зависимости от температуры [23]. Наблюдаемое самоингибирование реакции вызвано непрерывным уменьшением подвижности полимерных цепей в процессе твердофазной циклизации и обусловлено возрастанием жесткости последних с увеличением содержания в них циклических фрагментов. Авторам удалось подобрать такие температурные условия реакции, при которых сохранилась достаточная подвижность полимерных цепей, и при этой температуре (340°) удавалось доводить степень циклизации полигидразидов в поли-(1,3,4-оксациазол) до 97 мол. % [22].

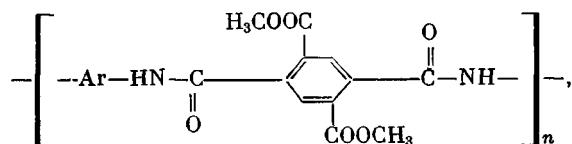
Реакция твердофазной внутримолекулярной циклизации полиамидокислот (ПАК) в полиимиды (ПИ)



может проводиться в растворе или в твердой фазе. Основным способом получения ПИ является твердофазная циклизация, осуществляемая на пленках или волокнах ПАК. Ввиду того, что ароматические полииимида получили очень широкое применение и области их практического использования непрерывно расширяются, изучение реакции внутримолекулярной циклизации ПАК в ПИ представляет большой теоретический и практический интерес. В целях получения большей информации был также изучен процесс внутримолекулярной циклизации полизэфироамидокислот (ПЭАК) в полизэфироимиды (ПЭИ). Особенностью этих исследований (превращение ПАК–ПИ и ПЭАК–ПЭИ) являлось широкое использование физических методов: ИК-спектроскопии, рентгенографии, термомеханических, диэлектрических и дилатометрических измерений [24]. Рассмотрение реакции внутримолекулярной циклизации ПАК в ПИ показывает, что она должна быть реакцией первого порядка. Однако при твердофазной циклизации константа скорости не остается постоянной, а уменьшается при увеличении степени превращения ПАК в ПИ, что связано с уменьшением подвижности молекулярных цепей [13]. Аналогичные закономерности также наблюдаются при циклизации полигидразидов в поли-(1,3,4-оксадиазолы) [22]. Каждый акт циклообразования сопровождается уменьшением длины мономерного звена и соответственным смещением ближайших участков цепи относительно соседних молекул [25]. Далее было изучено изменение механических свойств ПАК при превращении их в ПИ (на ПАК различного химического строения) и проведено прямое сопоставление механических и молекулярно-массовых характеристик. Показано, что изменение механических свойств ПАК при термической имидизации связано как с изменением молекулярной массы за счет химических реакций, так и внутренними перестройками структуры на молекулярном и надмолекулярном уровнях [26]. Исходные пленки ПАК и полученные пленки ПИ различного строения обладают аморфной структурой, которая сохраняется при нагревании до 200°, при дальнейшей термообработке до 300–350° появляется высокая степень упорядоченности макромолекул, сохраняющаяся вплоть до 500°. Кроме изучения влияния физических факторов на процесс циклизации ПАК в ПИ представлялось интересным проследить влияние химических факторов, а именно влияния химического строения исходных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот, а также функциональных производных полиамидокислот. Показано, что для одного и того же диангидрида тетракарбоновой кислоты в зависимости от химического строения ароматического диамина наблюдаются различия в скоростях процесса имидизации (*n*-фенилендиамин и бензидин), и температуры максимального превращения ПАК в ПИ различны: в случае *m*- и *n*-фенилендиамина 220°, а бензидина – 250°. Далее было показано, что ПАК на основе ароматических тетракарбоновых кислот циклизуются легче, чем на основе алициклических кислот [27]. Ввиду трудностей, возникающих при внутримолекулярной циклизации ПАК в ПИ, не позволяющих осуществить 100%-ную конверсию, были предложены различные химические пути модификации полиамидокислот, которые бы позволили при более низкой температуре осуществлять циклизацию с высокими степенями конверсии. Путем блокирования свободных карбоксильных групп в полиамидокислоте действием диэтиламина была получена модифицированная ПАК

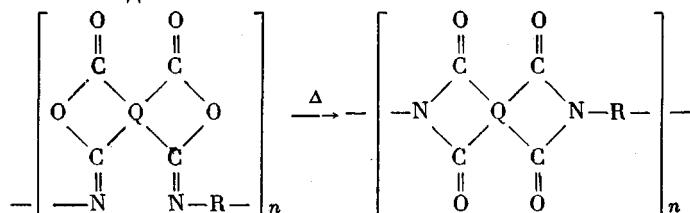


Циклизация такой ПАК требовала повышенной температуры, но позволяла получать более высокомолекулярные полиимиды с улучшенными термомеханическими свойствами [28]. Этерификация полiamидокислот позволяла получать также модифицированные ПАК типа

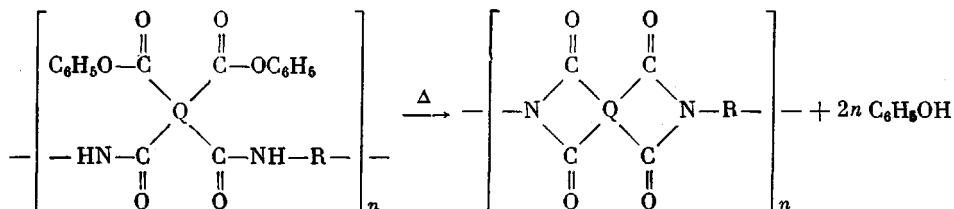


которые при циклизации выделяли метанол и образовывали полиимиды легче, чем обычная ПАК (количество незациклизованных звеньев составляло 2,5% [29]).

Нами более подробно были исследованы термические превращения в ароматические полиимиды функциональных производных поли-(4,4'-оксидафенилен) пиромеллитамидокислоты: замещенных аммонийных солей, этилового и фенилового эфиров, N-метил- и N-фениламидов, а также изоимида. Все эти функциональные производные ПАК были получены реакциями в цепях полiamидокислоты в виде пленок и исследованы с помощью ИК-спектроскопии. При термообработке полизоимид изомеризуется в полиимид



Функциональные производные полiamидокислот при нагревании циклизуются с образованием полиимидов, как, например,



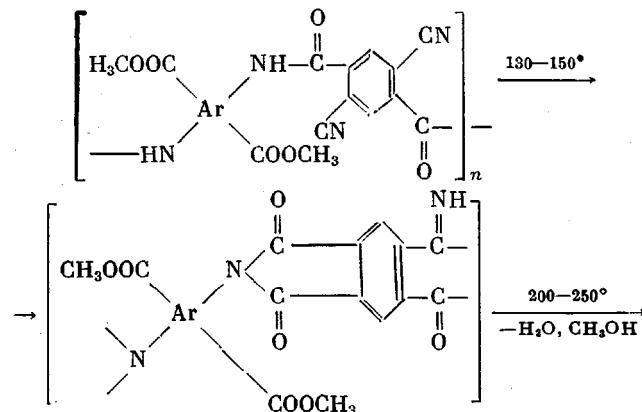
При этом было показано, что температурные области, в которых осуществляются реакции образования, значительно различаются в зависимости от строения функциональных производных ПАК.

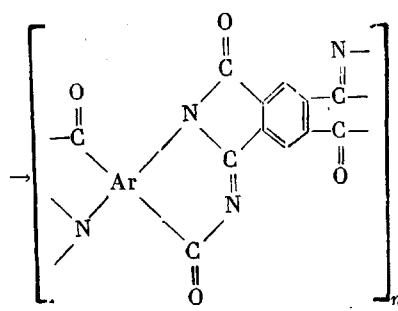
Расчеты констант скоростей и энергий активации начальных стадий имидизации ПАК и ее производных показывают, что наибольшие скорости наблюдаются для случая триэтиламмонийной соли ПАК по сравнению с обычной ПАК, что, по-видимому, можно объяснить катализитическим влиянием на реакцию циклизации выделяющегося амина. При этом следует отметить повышение деформационно-прочностных свойств у пленок полиимидов, полученных при циклизации триэтил- и трет.бутиламмонийных солей полiamидокислот по сравнению с незамещенной ПАК [30].

Таким образом, химическое строение производных полiamидокислот и особенности механизмов циклизации определяют скорость и температурные пределы имидизации, а соотношение скоростей имидизации и побочных деструктивных процессов — уровень свойств конечных полиимидов. Вопрос о вкладе физических и химических факторов в процессы внутримолекулярной циклизации полiamидокислот является незаконченным и требует дальнейших исследований.

Последовательные реакции внутримолекулярной циклизации линейных макромолекул. Лестничные полимеры представляют высокоупорядоченные системы, состоящие из двух полимерных цепей, связанных друг с другом в регулярно расположенных точках химическими связями. Их высокая термическая и радиационная стойкость определяется главным образом тем, что их цепи не могут быть разорваны при распаде простой связи. В настоящее время известно большое число полностью лестничных и неполностью лестничных (блоклестничных) полимеров, которые получаются различными способами. Несомненный интерес представляют лестничные полимеры, получаемые внутримолекулярной циклизацией линейных полимеров: 1,3-диенов, винилацетилена, акрилонитрила, акролеина (метакролеина), винилизоцианатов и других, имеющих структуру полиацетенов. Мы хотели обратить внимание на образование лестничных гетероциклических полимеров, получаемых исходя из ангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических или гетероциклических тетрааминов (бензола, пиридина, феназина, дibenзофурана). Наиболее подробно изучена реакция синтеза такого рода лестничных полимеров на основе тетраами nobензола и других ароматических тетрааминов и пиromеллитового диангидрида (или других диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот). Эти полимеры получили название полиимидазопирролонов или пирронов [31], обладают высокой термической и радиационной устойчивостью. Их получают трехстадийным синтезом. На первой стадии синтеза из тетрааминов и диангидридов тетракарбоновых кислот получают растворимые полиаминоамидокислоты (ПААК), которые путем термической внутримолекулярной циклизации превращают в промежуточный полиаминоимид (ПАИ), который при дальнейшем повышении температуры также путем дальнейшей (вторичной) внутримолекулярной циклизации превращают в конечный нерастворимый и неплавкий термостойкий лестничный полимер [32]. Контроль за ходом процесса имидизации осуществляется с помощью ИК-спектроскопии. Получение лестничных и блоклестничных полимеров этим путем представляет большой интерес, так как позволяет на первой стадии реакции из растворимой ПААК получать пленки и волокна, которые затем в результате твердофазной двукратной внутримолекулярной циклизации превращаются в нерастворимые неплавкие прочные и термостойкие материалы. Однако трудности в осуществлении процессов двукратной внутримолекулярной циклизации не позволяют осуществлять 100%-ное превращение ПААК через ПАИ в лестничный или блоклестничный полимер [33]. Поэтому эти реакции вызывают большой интерес и интенсивно изучаются.

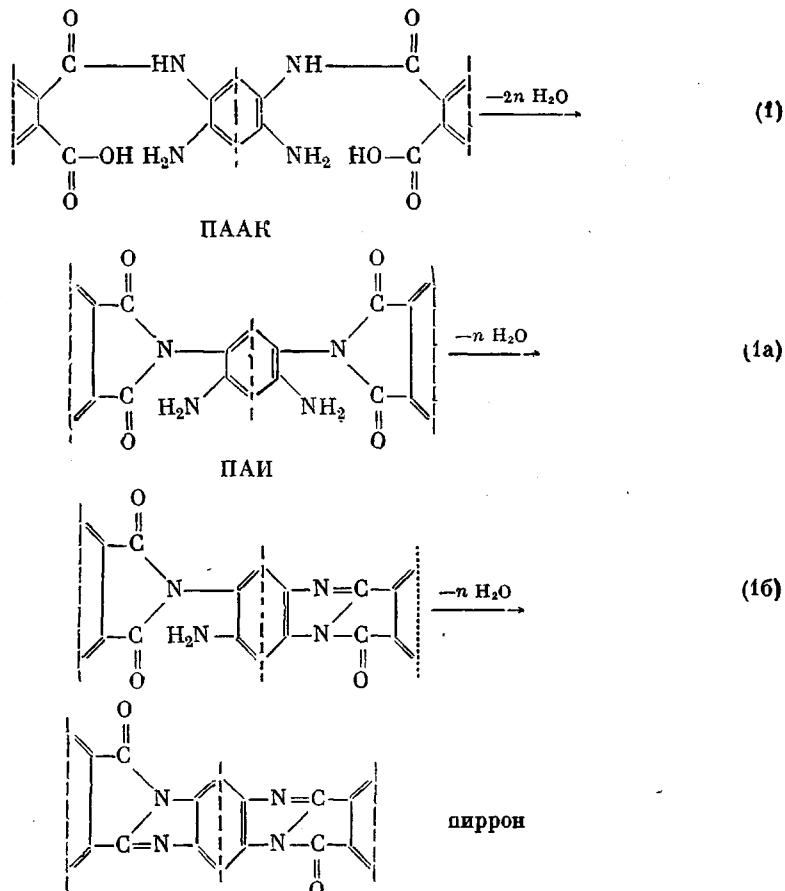
Совсем недавно [33] путем последовательной внутримолекулярной циклизации полицианкарбоксиамидов были получены полихиназолонпирролоны по схеме





в виде нерастворимых неплавких высокотермостойких материалов. Нами было показано, что введение простого эфирного кислорода между ароматическими циклами в полимерной цепи такого рода блоклестничных полимеров позволяет снижать температуру реакции циклизации и достигать большей завершенности реакции циклизации без заметного снижения термической стабильности полимеров [32].

Несомненный интерес представляет разработка общего способа определения полноты завершения циклизации, так как от этого зависит термическая стабильность получаемого полимера. Одним из таких способов является способ определения степени циклизации гетероциклических полимеров, основанный на сопоставлении значений теплот горения полимеров, образующихся на всех стадиях реакций циклизации. В качестве примера была взята реакция образования пиррона по схеме



Эти три стадии циклизации протекают в различных областях температуры, причем от реакции (1) к реакции (16) температура повышается.

Тем же стадиям циклодегидратации соответствуют энталпии 5, 3 и 2 ккал/моль воды соответственно.

Авторы работы [34] вывели соответствующую формулу и рассчитали, что в образцах ПАИ содержится 81% основного полимера и 19% незациклизованной ПААК, а в двух образцах конечного пиррона находится 66 и 83% основного полимера и 34 и 17% незациклизованного ПАИ.

Эта схема образования лестничного полимера не отражает действительного протекания реакции. При изучении внутримолекулярной циклизации различных ПААК методом ИК-спектроскопии было показано, что образование пирроновой структуры начинается еще до завершения образования ПАИ. В интервале температур 120–240° стадии реакции (1) и (16) происходят почти одновременно, особенно в случае пиromеллитового диангидрида, и образование пиррона заканчивается при 350–400°, т. е. вблизи начала деструкционных процессов [35]. Недавно было показано на примере ПААК, полученной на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, что при достижении значительной глубины циклизации наблюдается образование разветвленных макромолекул, а затем гелеобразование за счет межмолекулярной дегидратации [36].

Эти факторы показывают, что сложные процессы внутримолекулярной циклизации даже для одних и тех же исходных мономеров в зависимости от условий образования растворимой ПААК могут протекать по-разному, поэтому и свойства конечного полимера пиррона и в первую очередь термостойкость будут различными. Учитывая перспективность получения высокотермостойких полимеров различного химического строения методом полициклоцендесации, необходимо усилить исследования по детальному изучению влияния различных химических и физических факторов на полноту завершенности всех последовательных реакций внутримолекулярной циклизации для обеспечения максимальной термостойкости и других свойств получаемых лестничных и блоклестничных полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Koton, J. Polymer Sci., **52**, 97, 1961.
2. C. E. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, М. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., **1**, 1070, 1959.
3. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 213.
4. W. Pip, Kunststoffe, **64**, 23, 1974.
5. P. Bauer, Kunststoffe, **60**, 546, 1970.
6. W. Ganzler, P. Huch, W. Metzger, G. Schröder, Angew. Makromolek. Chem., **11**, 91, 1970.
7. R. Kern, Makromolek. Chem., **79**, 122, 1964.
8. Ph. Teyssie, G. Smets, J. Polymer Sci., **20**, 351, 1956.
9. Ph. Teyssie, G. Smets, J. Polymer Sci., **27**, 440, 1958.
10. R. Asami, K. Hasegawa, Polymer J. (Japan), **8**, 67, 1976.
11. А. Н. Праведников, И. Е. Карадаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., **A15**, 349, 1973.
12. В. В. Коршак, Б. В. Локшин, Г. А. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., **A11**, 2077, 1969.
13. М. М. Котон, Высокомолек. соед., **A13**, 1348, 1971.
14. B. Chaffoor, J. M. Senior, R. H. Stille, G. H. West, Polymer, **15**, 577, 1974.
15. N. Joda, M. Kurihara, R. Ikeda, Sh. Tohyama, R. Nakamishi, J. Polymer Sci., **B4**, 551, 1966.
16. J. Imai, M. Ueda, M. Ishimori, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **13**, 2371, 1975.
17. H. Kovacs, A. Delman, B. Simm, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 869, 1970.
18. F. L. Hedberg, F. E. Arnold, Polymer Preprints, **16**, 677, 1975.
19. А. В. Сидорович, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, М. М. Котон, Докл. АН СССР, **165**, 848, 1965.
20. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Высокомолек. соед., **B10**, 354, 1968.
21. A. H. Frazer, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 1649, 1966.
22. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., **A14**, 1036, 1972.

23. Н. В. Каракин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. А. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1885, 1975.
 24. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
 25. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
 26. В. Е. Смирнова, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, С. В. Бушин, Т. И. Гармонова, М. М. Котон, В. С. Сказка, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., A17, 2210, 1975.
 27. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адрюса, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., B10, 273, 1968.
 28. P. Delvigs, Li-Chen Hsu, T. T. Serafini, J. Polymer Sci., B8, 29, 1970.
 29. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова, С. А. Баранов, В. П. Аксенов, А. С. Чеголя, Высокомолек. соед., A18, 833, 1971.
 30. В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A17, 1764, 1975.
 31. V. Bell, G. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.
 32. M. M. Koton, Acta chim. Acad. sci. Hung., 81, 233, 1974.
 33. В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A18, 1360, 1976.
 34. И. Б. Рабинович, А. Л. Русанов, Н. В. Каракин, Высокомолек. соед., A15, 360, 1973.
 35. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A12, 1834, 1970.
 36. Б. И. Лиогонький, Е. А. Казанцева, С. И. Белых, И. И. Тугов, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 228, 397, 1976.
-