

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 7

УДК 541(64+127) : 539.2

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

*Краснов Е. П., Степаньян А. Е., Митченко Ю. И.,
Толкачев Ю. А., Лукашева Н. В.*

Предложена общая структурно-кинетическая модель для ароматических полимеров. Предположено, что в этих полимерах фениленовые и плоскостные гетероциклические группировки располагаются относительно друг друга строго параллельно (в кристаллических областях) или почти параллельно (в аморфных областях). Основной особенностью этих систем являются сильные межмолекулярные взаимодействия, ограничивающие крутильные колебания группировок и препятствующие переходу их в свободное вращение. Свойства и поведение ароматических полимеров определяются не столько жесткостью отдельной цепи, сколько жесткостью сильно заторможенного ансамбля макромолекул. Выполнены соответствующие расчеты и проведены анализ конкретных систем.

В последние годы получено несколько новых классов полностью ароматических полимеров, обладающих уникальными свойствами. Успехи в этой области обобщены в ряде монографий [1, 2].

Химическое строение ароматических полимеров весьма разнообразно (полифенилены, полиамиды, полиарилаты, полигетероциклы, лестничные системы). Несмотря на это, они обладают качественно идентичными свойствами, такими как высокая тепло- и термостойкость, механическая жесткость, хорошая формустойчивость и т. д. Это наводит на мысль, что структурная организация и релаксационно-кинетические свойства ароматических полимеров определяются едиными принципами. Наряду с этим внутри каждого класса и между различными классами этих полимеров существуют также и количественные отличия в свойствах. Все эти обстоятельства крайне важны в плане решения проблемы строение — свойства и выбора перспективных объектов для практического использования.

Существуют точки зрения, связывающие специфические свойства полимеров ароматического ряда либо с аномальной внутримолекулярной жесткостью [3–5], либо с сильными межмолекулярными взаимодействиями [6, 7], либо с тем и другим одновременно [1, 8].

В данной работе представлена структурно-кинетическая модель полимеров ароматического строения, отражающая основные особенности их структурной организации и молекулярной подвижности.

Исходя из принципов плотной упаковки, предложенных Китайгородским [9], а также из рассмотрения структуры низкомолекулярных кристаллов [9–12], образованных молекулами, имеющими плоское строение или содержащими плоскостные циклические группировки, следует предполагать, что и полимеры ароматического ряда должны образовывать кристаллические структуры, в которых фениленовые кольца, гетероциклы или другие плоскостные группировки располагаются параллельно друг другу.

Имеющиеся в литературе сведения свидетельствуют об обоснованности сделанного предположения. В кристаллических решетках поли-*n*-фенилен-

терефталамида [13], поли-*m*-фениленизофталамида [14], полифениленоксида [15], полифениленсульфида [16] действительно наблюдается взаимная параллельность фениленовых колец, расположенных в соседствующих цепях. На рис. 1 схематически представлено расположение цепей и звеньев поли-*n*-фенилентерефталамида в кристалле (в проекции на плоскость *ab*). Такая структура получена путем трансляции элементарной ячейки поли-*n*-фенилентерефталамида, описанной в работе [13]. Сплошными линиями условно обозначены проекции передних, а пунктирными — задних фениленовых колец соответствующих молекулярных цепей в решетке. Для наглядности на рис. 1 выделены кольца, которые образуют так называемые

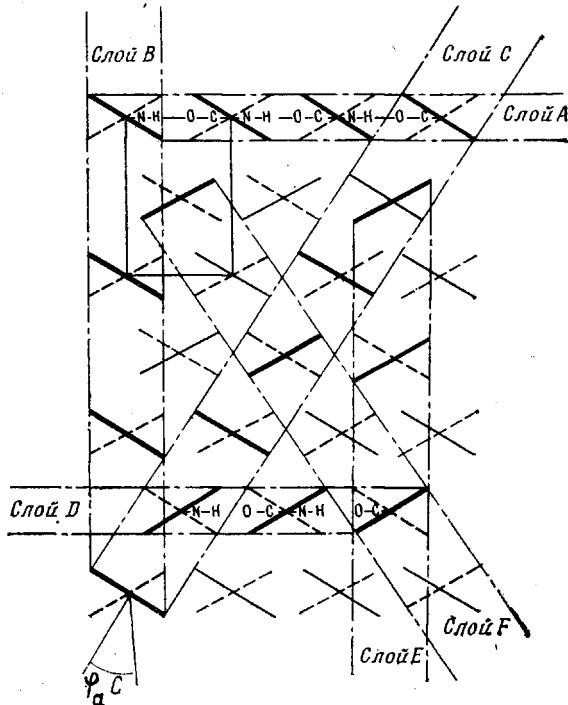


Рис. 1. Схема параллельно-слоевой организации поли-*n*-фенилентерефталамида

слои. В каждом слое общим является взаимная параллельность и регулярность чередования фениленовых колец. Ряд слоев в пространственной решетке (*A*, *B*, *C*) образуется кольцами молекулярных цепей, которые трансляционно подобны молекуле с координатами $(0, 0, 0)$, а другая последовательность слоев (*D*, *E*, *F*) — кольцами цепей, которые образуются путем трансляции молекулы с координатами $(a/2, b/2, 0)$. Совокупность слоев образуют также кольца, представленные на рис. 1 пунктирными линиями. Подобная параллельно-слоевая организация может быть легко представлена и для других ароматических полимеров, решетки которых известны [14–16].

Это позволяет в общем для полимеров ароматического ряда принять кристаллическую структуру в виде набора слоев, в каждом из которых плоскостные группировки расположены параллельно. Естественно, что число слоев, их взаимное расположение, характеристики каждого слоя должны зависеть от химического строения цепи, конформации звеньев и групп, характера межмолекулярных контактов и типа симметрии образуемого кристалла.

Строение каждого слоя можно охарактеризовать следующими параметрами (рис. 1, 2): d_{\parallel} — расстояние между плоскостями соседних звеньев,

R — расстояние между центрами звеньев, L — осевой сдвиг, M — продольный сдвиг, φ — ориентация слоя относительно определенной кристаллографической оси или плоскости, например, φ_aC для слоя C . Многие ароматические полимеры, по крайней мере в изотропном состоянии, являются аморфными или плохо закристаллизованными телами. Основываясь на концепциях структурной организации аморфных полимеров, изложенных Аржаковым, Бакеевым и Кабановым [17], для аморфных ароматических систем следует сохранить принципы параллельно-слоевого построения. Однако характеристики каждого слоя для аморфного полимера будут выражаться уже не четко фиксированными значениями d_{\parallel} , R , L , M , φ , а их

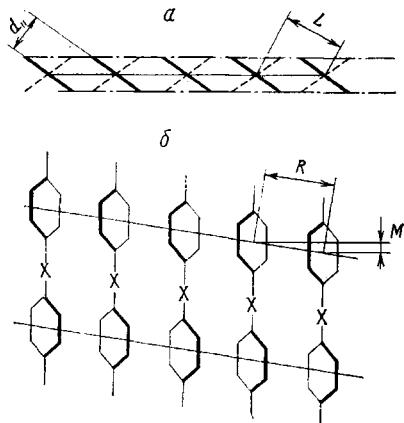


Рис. 2

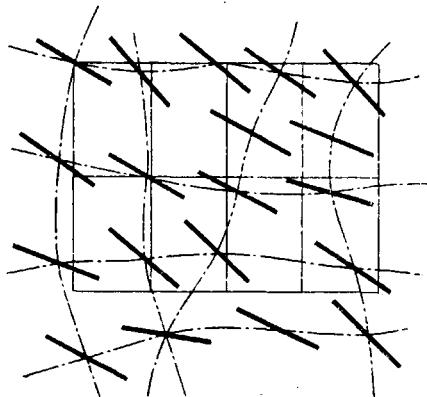


Рис. 3

Рис. 2. Основные характеристики слоя параллельно расположенных фениленовых колец: a — проекция на плоскость ab , b — на плоскость ac ; $X=NH-CO$, $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$ и т. д.

Рис. 3. Схема расположения фениленовых звеньев в аморфных областях

усредненными величинами со статистически распределенными дисперсиями. Важно также учесть отклонения от параллельности как во взаимном расположении плоскостей звеньев, так и осей вращения или замещения. Нарушение порядка схематически представлено на рис. 3.

Приведенные выше представления несколько упрощают структурное построение ароматических полимеров, однако на их основе проще изложить и обобщить решающее влияние межмолекулярного торможения при движении плоскостных группировок.

В ряде работ по ЯМР полимеров ароматического ряда обосновывается мнение, что основным видом молекулярного движения в них являются застороженные крутильные колебания фениленовых колец [18—20].

Для изолированной цепи, например ароматического полиамида, вращение звеньев можно реализовать относительно двух связей: $C_{ap}-NH$ и $C_{ap}-CO$. Барьеры заторможенного вращения в амидах вокруг связи $CO-NH$ лежат в пределах 15—25 ккал/моль [21, 22]. Для связей $C_{ap}-CO$ и $C_{ap}-NH$ величины барьеров по литературным данным находятся в пределах 3—6 ккал/моль [23, 24] соответственно. Эти величины могут изменяться в зависимости от допорно-акцепторного характера заместителя, однако это влияние невелико и не превышает 2—3 ккал/моль. Из проведенных для ароматических полиамидов расчетов [25, 26] следует, что барьеры вращения по этим двум связям не превышают 3 ккал/моль, а на конформационных картах дифенилоксидных и дифенилсульфидных фрагментов имеется значительная область пологости, ограниченная барьером в 4 ккал/моль.

Таким образом, изолированные цепи ароматических полимеров обладают потенциальной гибкостью по связям $C_{ap}-CO$, $C_{ap}-NH$, $C_{ap}-S$, $C_{ap}-O$.

Этот факт находит хорошее подтверждение при изучении поведения некоторых ароматических полиамидов, полиамиドокислот и полигетероариленов в разбавленных растворах [27–29]. Однако свойства этих полимеров в конденсированном состоянии свидетельствуют о их высокой жесткости, а по данным ЯМР свободного вращения фениленовых звеньев не наступает даже выше температуры стеклования T_c . Вероятно, при переходе от изолированной цепи (разбавленный раствор) к конденсированному состоянию (блок) появляются важные физические факторы, оказывающие сильное влияние на кинетические свойства ароматических полимеров.

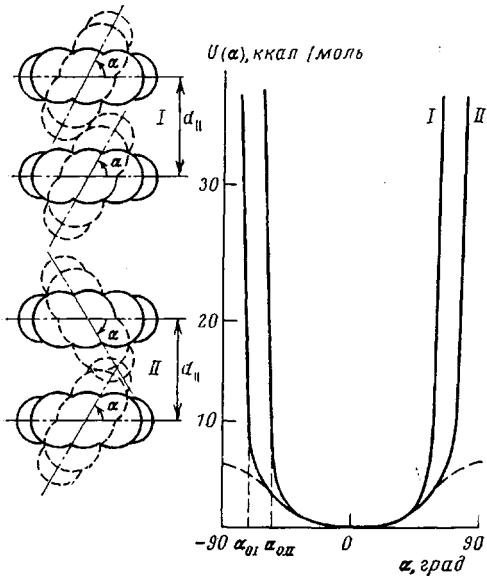


Рис. 4. Кривые энергии межмолекулярного взаимодействия двух фениленовых колец: I – синхронное, II – асинхронное вращение. Пунктирной линией представлено внутримолекулярное торможение

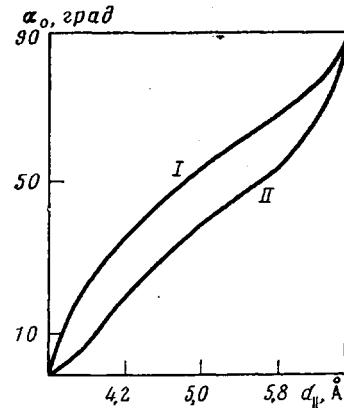


Рис. 5. Зависимость ограниченной амплитуды α_0 от степени упаковки фениленовых звеньев d_{\parallel}

Количественная оценка энергетических эффектов была проведена нами на идеализированной модели, в которой фениленовые кольца соседних цепей, расположенные параллельно друг под другом на расстоянии d_{\parallel} , совершают крутильные колебания относительно оси 1,4-замещения (рис. 4). В расчетах внутри- и межмолекулярных стерических взаимодействий были использованы полуэмпирические потенциалы «exp-6»

$$U = \sum_{i < j} (K \exp(-\alpha r_{ij}) - K' r_{ij}^{-6}),$$

где K , K' и α – полуэмпирические параметры Дашевского [30], а r_{ij} – расстояния между взаимодействующими атомами или группами атомов.

Торсионная составляющая $U_0/2(1-\cos 2\varphi)$, как следует из конкретного рассмотрения поли-*n*-фенилентерефталамида [31], хотя и меняет вид конформационной кривой, однако не нарушает ее пологости и может быть опущена из совместного рассмотрения внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Расчеты показали, что до некоторого предела энергетика крутильных колебаний фениленовых колец в основном определяется внутримолекулярным барьером для заторможенного вращения. При дальнейшем увеличении амплитуды колебаний форма и величина барьера значительно меняются, начинают проявляться сильные стерические эффекты межмолеку-

лярного взаимодействия атомов соседних колец. В рассматриваемой модели это наблюдается как в случае асинхронных, так и синхронных колебаний фениленовых звеньев. Результаты расчетов обоих случаев для $d_{\parallel}=5,2 \text{ \AA}$ представлены на рис. 4.

Исходя из представленных выше результатов, можно ввести понятие ограниченной амплитуды α_0 , выше которой заметно начинает проявляться межмолекулярное отталкивание. Из рис. 5 видно, что α_0 сильно зависит от расстояния между кольцами d_{\parallel} , т. е. от степени упаковки. Свободное вращение, не осложненное межмолекулярными взаимодействиями, может быть реализовано только при $d_{\parallel} \geq 6,6 \text{ \AA}$. Величина межмолекулярного отталкивания также определяется степенью упаковки и в реальных системах.

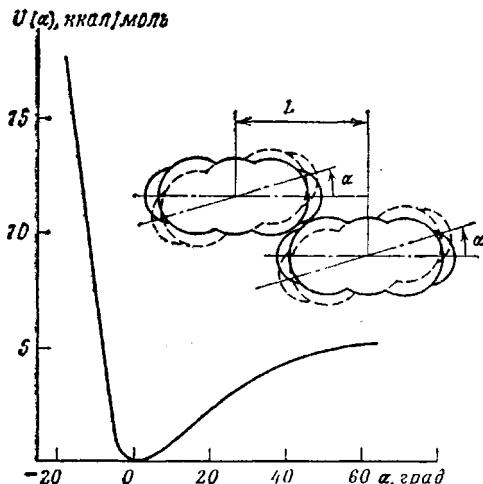


Рис. 6. Кривая потенциальной энергии для системы параллельно расположенных фениленовых колец с осевым сдвигом

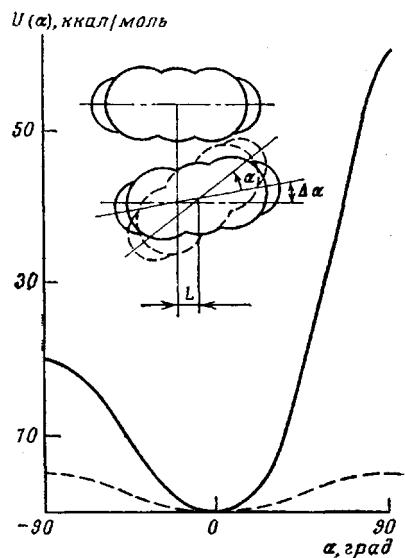


Рис. 7. Кривая потенциальной энергии для системы фениленовых колец с нарушенной параллельностью; пунктир – внутримолекулярное торможение

может достигать весьма больших значений. Например, при $d_{\parallel}=5,2 \text{ \AA}$ для случая синхронных колебаний величина барьера превышает 400 ккал/моль, что означает невозможность вращения фениленовых колец. Следует отметить, что явления ограничения амплитуд крутильных колебаний были обнаружены экспериментально при изучении ЯМР в ароматических полiamидах, полиимидах и их низкомолекулярных моделях [20]. Явление ограничения амплитуд крутильных колебаний плоскостных группировок из-за большого энергетического отталкивания атомов звеньев соседних цепей было названо эффектом межмолекулярного торможения.

Приближение к более реальным системам несколько изменяет количественные характеристики, но не меняет принципиальных особенностей слоевых систем. На рис. 6 в качестве примера представлена более реальная модель параллельно расположенных фениленовых колец с осевым сдвигом. На основании расчетов было показано, что и в этом случае имеют место явления межмолекулярного торможения, величина которых зависит как от плотности упаковки d_{\parallel} , так и от величины осевого сдвига L . Аналогичные результаты были получены при расчете модельных систем с продольным и одновременно продольно-осевым сдвигом фениленовых колец.

Расчеты, проведенные для поли-*n*-фенилентерефталамида с учетом известных параметров решетки [31], дали следующие результаты: величина

ограниченной амплитуды $\alpha_0 = 15^\circ$; величины барьера для заторможенного вращения фениленовых колец в терефталевом и диаминном фрагментах равны 91 и 265 ккал/моль соответственно.

Несколько больше трудностей возникает при количественном анализе поведения неупорядоченных систем. С учетом изложенного выше о принципах параллельно-слоевой организации аморфных полимеров, а также принимая во внимание незначительные различия в плотностях их упаковки по сравнению с кристаллическими аналогами (в пределах 10%), в данном случае следует предположить большую роль межмолекулярных взаимодействий. Один из возможных примеров представлен на рис. 7. Нарушение параллельности звеньев приводит к несимметричной форме потенциальной кривой для заторможенного вращения. Резко возрастающая ветвь

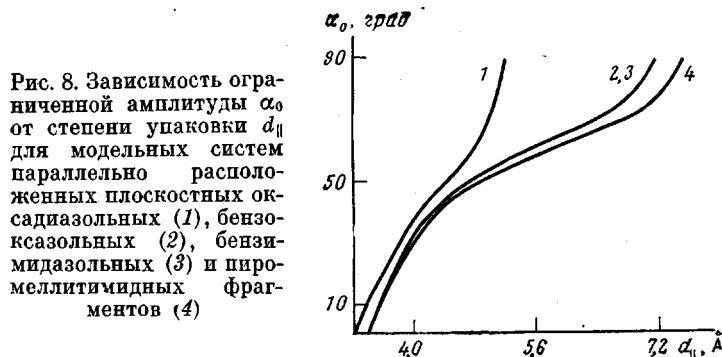


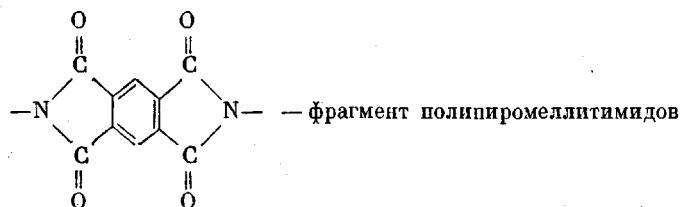
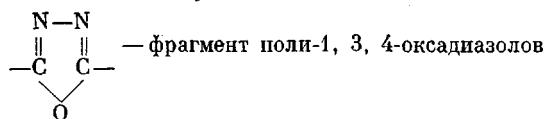
Рис. 8. Зависимость ограниченной амплитуды α_0 от степени упаковки d_{\parallel} для модельных систем параллельно расположенных плоскостных оксациазольных (1), бензоксазольных (2), бензимидазольных (3) и пиromеллитимидных фрагментов (4)

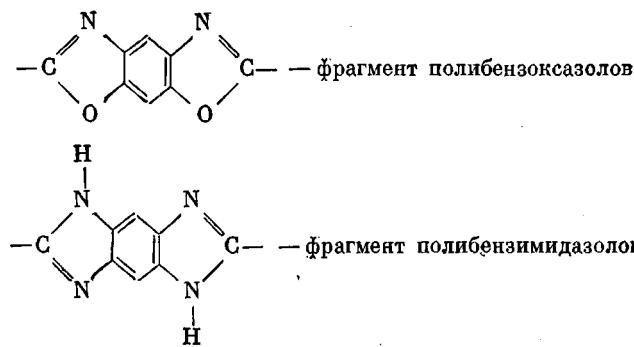
кривой $U=U(\alpha)$ обусловлена межмолекулярным торможением и приводит к ограничению амплитуды крутильных колебаний, затрудняя переход звеньев в свободное вращение.

Легко понять, что наличие статистических распределений по d_{\parallel}, R, L, M по углам между плоскостями фениленовых колец и по углам между осями вращения или замещения должно привести к появлению сложных статистических распределений по значениям ограниченных амплитуд и значениям барьеров межмолекулярного торможения. Именно эти обстоятельства затрудняют точный анализ, однако, не вносят сомнений в существование эффектов торможения и в аморфных системах.

Принципы параллельно-слоевой организации и межмолекулярного торможения иллюстрировались выше на примере фениленовых колец и ароматических полиамидов. Это не означает, что для других систем, таких как полифенилены, полигетероциклы, лестничные полимеры необходимо искать другие принципы.

На рис. 8 приведены результаты расчетов зависимостей $\alpha_0=f(d_{\parallel})$ для ряда плоскостных фрагментов некоторых полигетероциклов





Расчет проводился для идеализированной модели, подобной той, что приведена на рис. 4. Полученные результаты наглядно показывают, что и в случае полигетероциклов эффекты ограничения амплитуды крутильных колебаний плоскостных группировок имеют место. Для полипиромеллитимидного фрагмента свободное вращение без межмолекулярного торможения возможно лишь при $d_{\parallel} > 7 \text{ \AA}$. Из данных кристаллографического анализа полипиромеллитимидов следует [32], что d_{\parallel} лежит в пределах 4–5 \AA , т. е. эффекты торможения должны быть сильно выражены.

Одним из наиболее сложных вопросов для полимеров ароматического ряда является анализ релаксационных свойств, в частности, области, которая обычно связывается с расстекловыванием. С одной стороны, эта область (250 – 350°) четко фиксируется для многих систем при измерении динамических, механических и диэлектрических потерь [5, 33–37] и по измерениям методом ДТА скачка теплоемкости [38]. Сложный набор релаксационных переходов для ароматических полимеров обнаружен по их механическому поведению в работе [39]. С другой стороны, метод ЯМР не обнаруживает чаще всего никаких переходных явлений в этом интервале температур [18–20]. Наконец, показано, что при одноосной деформации ряда ароматических полiamидов [40], полиимидов [41] и полиоксадиазолов [42] в пластифицирующих средах или выше T_c можно легко реализовать относительные деформации в 300–600%, которые по своей природе связаны с распрямлением цепей, т. е. являются высокоэластичными.

На основании проведенного анализа можно предполагать, что в области T_c активируются крутильные колебания протяженных участков (сегментов), состоящих из чередующейся последовательности плоскостных группировок и одинарных связей главной цепи. Такие движения должны быть кооперативными (согласованными) по всей системе и в принципе соответствовать обычной сегментальной подвижности в полимерах выше T_c .

Основная физическая причина, приводящая к активации такой формы сегментальной подвижности, видится в следующем. При достижении значительного по величине эффекта торможения неизбежно разрушение жесткой решетки звеньев с закреплениями типа водородных связей (для полиамидов) или диполь–дипольных взаимодействий (для полигетероциклов) и переход к системе с флуктуирующими контактами. Такой переход должен сопровождаться изменением теплоемкости и увеличением свободного объема, что наблюдается экспериментально. Крутильные колебания протяженных сегментов в области T_c должны носить низкочастотный характер. Это объясняет реакцию на переходную область в T_c такого метода, как динамические механические потери, и отсутствие реакции при наблюдениях перехода методом ЯМР.

Ароматические полимеры специфичны тем, что сильное торможение крутильных колебаний, отсутствие свободного вращения звеньев и группы в основной цепи делает их жесткими, высоковязкими системами выше T_c .

Другими словами, доминирующее влияние оказывает не жесткость полимерной цепи, а жесткость всего ансамбля взаимодействующих между собой макромолекул. Степень этого влияния определяется плотностью упаковки плоскостных группировок в конденсированном состоянии. Плотность упаковки зависит от структуры мономерного звена, с которой связаны величины продольных и осевых сдвигов плоскостных звеньев.

Торможение крутильных колебаний связано с проявлением межмолекулярных сил отталкивания. Поэтому в ароматических полимерах возрастает роль когезионных межмолекулярных взаимодействий, которые ответственны за устойчивость жесткой сетки взаимодействующих звеньев и противостоят силам отталкивания. Естественно, чем выше величина когезии, тем устойчивее вся система в целом. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работы [43]. На примере гомо- и сополимерных полиарилатов авторы установили четкую связь между плотностью полимеров, величиной межмолекулярного взаимодействия, которая превышает 10 ккал/моль, и T_c . Расчеты межмолекулярных взаимодействий, проведенные нами методом полуэмпирических потенциалов, дали для энергии когезии двух фениленовых колец элементарного звена кристаллических решеток поли-*n*-фенилентерефталамида [31] и поли-*m*-фениленизофталамида величины 14,5 и 7,4 ккал/моль. Температуры плавления этих решеток равны 560 и 423° соответственно.

В заключение полезно рассмотреть ряд общих доказательств, подтверждающих правомерность и определяющую роль стремления к параллельно-слоевой организации и эффекта межмолекулярного торможения плоскостных группировок в ароматических полимерах.

Например, из структурно-кинетической модели следует, что наибольшей термо- и теплостойкостью должны обладать высокосимметричные системы с более высокой степенью упаковки. Именно поэтому такие полимеры, как поли-*n*-фенилен-[44], поли-*n*-фенилентерефталамид и поли-(4,4'-дифенилен)терефталамид [45] относятся к числу наиболее термостойких не уступая большинству полигетероциклов. Однако плотная упаковка может быть достигнута и на несимметричных системах. Наиболее ярким примером являются кардовые полимеры. Их специфические свойства определяются, как показано в работе [43], высокой плотностью упаковки плоскостных объемных группировок. Поэтому кардовые полимеры обладают крайне высокими T_c и термостойкостью, способны к кристаллизации в определенных условиях [46, 47] и при этом обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. Последнее свойство выгодно отличает кардовые системы от других классов ароматических полимеров.

Эффективным способом резкого увеличения тепло- и термостойкости является предотвращение сегментального движения звеньев в полимере. Этого можно достичь либо исключением групп и атомов, около которых возможно заторможенное вращение плоскостных группировок, либо образованием регулярной и частой сетки поперечных связей. Первая возможность с успехом реализована в лестничных полимерах [1]; вторая в последнее время привлекает большой интерес при создании огнестойких материалов как путем чисто химического спшивания, так и путем образования хелатных соединений [48].

Большинство ароматических полимеров, особенно в изотропном состоянии, плохо кристаллизуются [49, 50]. Объяснение этому необходимо искать в их специфической структурной организации и релаксационных свойствах. Из принципа параллельно-слоевой упаковки следует требование строгого параллельной фиксации плоскостных группировок в слоях. Учитывая сильное торможение крутильных колебаний звеньев и низкочастотный характер сегментальной подвижности, достичь хорошего порядка удается далеко не всегда. Интересно отметить, что при ориентационных воздействиях процессы кристаллизации ароматических полiamидов и полииамидов сильно проявляются в плоскостях, перпендикулярных осям макромолекул.

Поэтому при эффективном распрямлении макромолекул влияние торможения оказывается в меньшей степени, нежели при упорядочении в изотропном состоянии.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
30 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969; Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1971.
2. A. H. Frazer, High Temperature Resistance Polymers, N. Y., 1968.
3. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., A11, 1491, 1969.
4. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 2725, 1969.
5. W. Wrasidlo, Polymer Preprints, 12, 755, 1971.
6. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971, Изв. АН СССР, 1969, 1501.
7. H. Herlinger, Text. Praxis, 3, 181, 1972; 4, 243, 1972.
8. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 641, 1970.
9. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.
10. B. Penfold, J. C. B. White, Acta crystallogr., 12, 130, 1959; C. C. F. Blake, R. W. N. Small, Acta crystallogr., B28, 2201, 1972.
11. C. J. Brown, D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr., 7, 711, 1954.
12. R. E. Cobblewick, R. W. N. Small, Acta crystallogr., B28, 2893, 1972.
13. M. G. Northolt, Europ. Polymer J., 10, 799, 1974; J. J. van Aarsten, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 333, 1973.
14. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, В. А. Васильев, М. А. Дахис, Ю. А. Толчачев, Высокомолек. соед., A17, 1560, 1975.
15. I. Boon, E. P. Magre, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.
16. B. J. Tabor, E. P. Magre, I. Boon, Europ. Polymer J., 7, 1127, 1971.
17. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
18. А. И. Маклаков, В. И. Никитина, Р. С. Балакирева, Химия и химич. технол., 10, 90, 1967.
19. Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., B12, 545, 1970.
20. Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A17, 2091, 1975.
21. M. B. Robin, F. A. Bovey, H. Basch, The Chemistry of Amides, N. Y., 1970, ch. 1.
22. В. Г. Дашевский, Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. Итоги науки, серия химич., ВИНИТИ, 1970, стр. 93.
23. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
24. А. Е. Tonelli, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 441, 1973.
25. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
26. А. Е. Степаньян, Н. В. Лукашева, Е. П. Краснов, Тезисы III Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию, Пущино, 1976, стр. 91.
27. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A14, 866, 1972.
28. С. А. Павлова, Диссертация, 1971.
29. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, С. А. Диценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 691, 1976.
30. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
31. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A19, 628, 1977.
32. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
33. E. Butta, S. de Petris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969; Europ. Polymer J., 7, 387, 1971.
34. V. Frosini, E. Butta, J. Polymer Sci., B9, 253, 1971.
35. G. K. Gillham, H. C. Pillham, Polymer Engng. and Sci., 13, 447, 1973.
36. M. Scanola, M. Pizzoli, G. Garbuglio, A. Drusiani, Europ. Polymer J., 10, 101, 1974.
37. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Айрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
38. K. Kuze, S. Miwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
39. Ф. Н. Нармухаметов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.
40. Е. П. Краснов, В. С. Захаров, Е. А. Воробьев, Б. Б. Лавров, Химич. волокна, 1971, № 1, 48.
41. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, В. В. Коврига, Пласт. массы, 1970, № 8, 59; Высокомолек. соед., A13, 603, 1971.

42. А. В. Волохина, И. Ф. Худощев, Г. И. Кудрявцев, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
43. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Высокомолек. соед., A11, 2265, 1969.
44. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. М. Мжельский, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 744.
45. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A15, 2093, 1973.
46. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 931.
47. Е. П. Краснов, Ю. А. Толкачев, Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., B16, 797, 1974.
48. D. van Krevelen, Angew. Makromolek. Chem., 22, 133, 1972.
49. Е. П. Краснов, Ю. А. Толкачев, Б. Б. Лавров, Высокомолек. соед., A15, 2052, 1973.
50. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.