

УДК 547.911 : 913; 547.927.41

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ  
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА**

*И. И. Твердохлебова и Т. А. Ларина*

В обзоре рассмотрены все опубликованные до 1973 г. данные по гидродинамическим свойствам и молекулярновесовым параметрам лестничных кремнийорганических полимеров. Проведена оценка причин, приводящих к образованию макромолекул полифенилсилесквиоксанов различной структуры.

Библиография — 63 наименования.

Ряд исследований последних лет показал, что при полимеризации соединений, обладающих функциональностью большей двух, образуются не пространственные сетчатые полимеры, а полимеры, имеющие линейное двухтяжевое строение<sup>1-10</sup>. Такие системы получили название лестничных полимеров.

Возможность лестничного строения ряда полимеров была предсказана Берлиным<sup>11</sup>. Карабоцепные лестничные полимеры могут получаться в результате циклизации линейных полимеров, а также полимеризации многофункциональных мономеров<sup>12-14</sup>. Известными представителями лестничных полимеров являются циклопентадиен<sup>15, 16</sup> и циклобутадиен<sup>17</sup>. Ароматические лестничные полимеры могут быть получены при фотополимеризации ацетиленов<sup>18</sup>. Авторы работы сообщают о синтезе лестничных полихиноксалинов. Известны лестничные полимеры, состоящие из кислород- и азотсодержащих гетероциклов<sup>20, 21</sup>, а также лестничные неорганические соединения<sup>22-24</sup>. Это далеко не полный перечень работ по лестничным полимерам, относящимся к различным классам соединений. Более широкое рассмотрение этого вопроса проведено в работах<sup>25, 26</sup>.

Лестничные полимеры представляют значительный интерес в связи с рядом ценных свойств, которые обусловлены особенностями их структуры, а именно — двухтяжевым строением макромолекул. Такие полимеры обладают растворимостью, повышенной термостойкостью, прочностью, инертны к агрессивным средам.

К лестничным полимерам относятся также кремнийорганические полимеры — полифенилсилесквиоксаны (ПФС)<sup>27-30</sup>. Силесквиоксаны — соединения, в которых каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода и каким-либо органическим заместителем —  $[RSiO_{1.5}]_n$ . В работе<sup>31</sup> отмечено, что при одинаковой реакционной способности функциональных групп поликонденсация трехфункциональных соединений должна приводить к образованию беспорядочной статистической сетки. Однако, в силу неодинаковой реакционной способности или изменения ее в процессе реакции, а также вследствие стерических факторов могут образовываться упорядоченные структуры. К определенной упорядоченности может приводить также склонность мономера к образованию циклов. Силоксаны обладают уникальной способностью к изменению валент-

ного угла —  $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{O} \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$ , что приводит к большой гибкости цепи и

способности образовывать циклы различной структуры и различных размеров. Образующиеся на первых стадиях реакции нерегулярные, неупорядоченные структуры могут перегруппировываться в регулярные только в случае проведения конденсации в присутствии катализаторов,

разрывающих связи  $-\text{Si}-\text{O}-$ . Так, например, при гидролизе и последующей конденсации фенилтрихлорсилана и других органотрихлорсиланов в присутствии щелочи были выделены клеткоподобные силлесквиоксаны и полимеры, которым было приписано двухтяжевое лестничное строение<sup>28-30, 32</sup>.

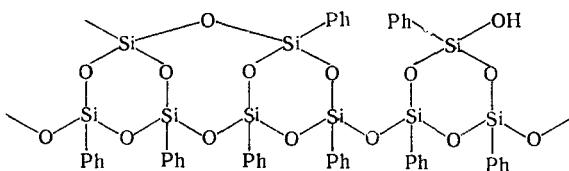


Рис. 1. Структура макромолекул ПФС, предложенная Андриановым<sup>2</sup>

Основным фактором, обуславливающим образование силлесквиоксанов той или иной структуры является природа заместителя у атома кремния и условия синтеза.

Первое сообщение с предположением об образовании структуры с внутренними циклами при конденсации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана было сделано Андриановым<sup>2</sup>. В структуре, предложенной

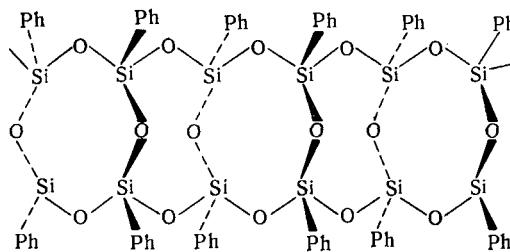


Рис. 2. Структура макромолекул ПФС, предложенная Брауном<sup>7</sup>

Андриановым (рис. 1), каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода и органическим заместителем. Каждое элементарное звено отвечает формуле  $\text{RSiO}_{1.5}$ .

Впервые высокомолекулярный ПФС общей формулы  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  получен Брауном<sup>7</sup> при равновесной конденсации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана. Такому полимеру было приписано строение, показанное на рис. 2. Браун установил, что основными условиями, определяющими протекание анионной полимеризации в направлении образования циклонейного полимера, являются температура и концентрация растворителя. При конденсации продуктов гидролиза  $\text{PhSiCl}_3$  в разбавленном растворе (до 5%) образуются, в основном, низкомолекулярные олигомерные соединения, имеющие клеткоподобное строение<sup>28, 29</sup>. Клеткоподобные соединения, представленные на рис. 3, а выделены в виде

чистых кристаллов<sup>30</sup>. Однако клеткоподобные соединения могут иметь и дефектную неполноту зациклизованную структуру (рис. 3, б). В области концентраций от 5 до 7% в условиях равновесия образуются низкомолекулярные полимеры (преполимеры). После достижения равновесия в концентрированных растворах (85—95%) при 250° образуется высокомолекулярный, растворимый циклонейный (лестничный) полимер с молекулярным весом выше 4 000 000, которому Браун приписывает

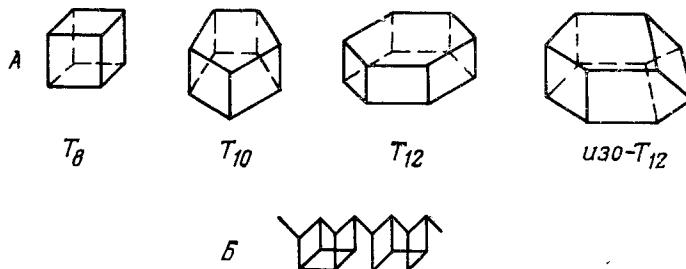


Рис. 3. Клеткоподобные соединения<sup>28, 29</sup>

*цис*-синдиотактическое строение<sup>30</sup>. При 100% концентрации образуется гель. При изменении концентрации раствора лестничные полимеры переходят в клеткоподобные и наоборот (рис. 4).

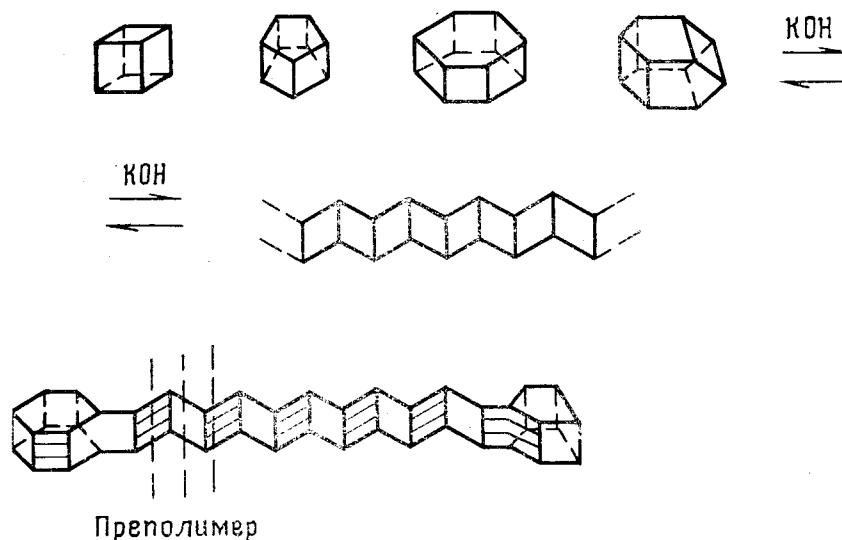


Рис. 4. Переход клеткоподобных соединений в лестничный полимер (и наоборот)

Такая способность перехода из клеткоподобных соединений в высокомолекулярные лестничные полимеры предопределила применение этих полимеров в технике<sup>31, 32, 33</sup>. Нанося в качестве покрытия низкомолекулярный ПФС повышают температуру раствора, переводя тем самым ПФС в высокомолекулярный. Работы Андрианова с сотрудниками подтверждают предположение Брауна о возможности перехода клеткоподобных соединений в лестничный полимер<sup>35, 36</sup> (рис. 5).

В работе<sup>27</sup> описано получение высокомолекулярного ПФС конденсацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в присутствии KOH при 250° и изучено влияние среды на механические свойства, молекулярный вес и структуру макромолекул полимера. Найдено, что чем выше температура кипения применяемого растворителя, тем большего молекулярного веса достигает полимер. Отмечено, что природа растворителя не вносит существенных изменений в структуру макромолекул полимера. Авторы<sup>37</sup> предложили схему образования циклонейного полимера за счет внутренней циклизации по OH-группам.

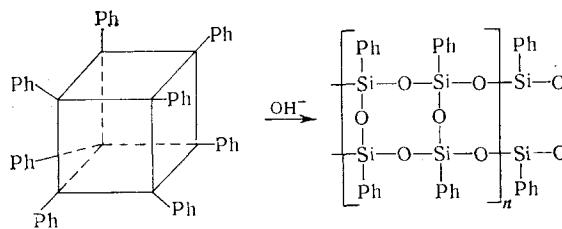


Рис. 5. Переход клеткоподобных соединений в лестничный полимер<sup>35, 36</sup>

Вывод Брауна о *цикло*-синдиотактическом строении ПФС, полученных из продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана, сделан на основании изучения свойств растворов, рентгенографических исследований, ИК- и УФ-спектров и расчета углов между связями<sup>30</sup>.

ИК-спектры циклонейного ПФС дают хорошо разрешимый дублет в области 1045 и 1155  $\text{см}^{-1}$ . Данные УФ-спектров хорошо согласуются с предполагаемой циклонейной структурой ПФС<sup>29</sup>, а данные рентгеноструктурного анализа показывают, что сегмент цепи состоит из четырех единиц<sup>7, 30</sup>. Однако к получению регулярного ПФС с двухтяжевой лестничной структурой могут приводить только строго определенные условия синтеза.

Анализ возможности образования циклонейных ПФС на основании моделей Стюарта — Бриглеба дал основание автору работы<sup>32</sup> предположить, что к образованию регулярной структуры может привести реакция только таких циклов, у которых атомы кремния находятся в одной плоскости, а гидроксильные группы могут быть по отношению к ней в *цикло*- и *транс*-положении. Анализ приводит к выводу, что только *цикло*-структура в форме ванны, когда 1,2-OH-группы одного мономера конденсируются с 3,4-OH-группами другого мономера, может привести к образованию *цикло*-изотактического ПФС двойной цепной структуры. В этом случае атомы кремния лежат в одной плоскости, мостиковые атомы кислорода — по одну сторону плоскости, а атомы кислорода цепи — по другую (рис. 6).

Однако в случае объемистых заместителей (например, фенильных) происходит искажение углов  $-\overset{!}{\text{Si}}-\overset{!}{\text{O}}-\overset{!}{\text{Si}}-$ . Поэтому авторы работы<sup>32</sup> полагают, что изотактическая структура с фенильными заместителями у атома кремния реализуется в том случае, если допустить возможность винтообразного закручивания цепи вдоль своей оси.

К образованию *цикло*-синдиотактической лестничной структуры должна приводить гипотетическая конденсация *транс*- $T_4$  в форме кресла при конденсации 1,2-OH групп одного цикла с 4,3-OH-группами другого цикла (рис. 7).

Конденсация по другим возможным вариантам должна приводить к образованию структур, отличных от циклонинейной, например разветвленных, сетчатых. К таким вариантам конденсации циклов можно отнести конденсацию *цис*- $T_4$  в форме кресла, *транс*- $T_4$  в форме кресла (1,2-ОН-группы одного цикла с 3,4-ОН-группами другого цикла), *транс*- $T_4$  в форме ванны<sup>32</sup>.

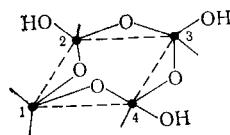


Рис. 6. *Цис*-структура  $T_4$  в форме кресла<sup>32</sup>

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что образование циклонинейной структуры (рис. 2) является возможным, но требует соблюдения определенных условий реакции. В тех случаях, когда существование *транс*- $T_4$  в форме ванны не является энергетически более выгод-

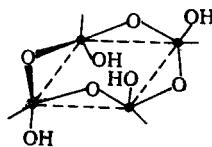


Рис. 7. *Транс*-структура  $T_4$  в форме кресла<sup>32</sup>

ным по сравнению с другими конформациями, возможно образование иных структур, отличных от циклонинейной.

Механизм образования лестничных полимеров сложен и зависит от условий синтеза. Вероятно, процесс образования двойной цепной структуры может идти как через стадию конденсации по свободным гидроксильным группам низкомолекулярного преполимера<sup>37</sup>, так и через стадию перегруппировки клеткоподобных соединений<sup>38</sup>. Фрей<sup>39</sup> высказал предположение, что образующийся ПФС имеет высокую упорядоченность только на отдельных полициклических участках, статистически расположенных вдоль цепи.

Двойное цепное строение должно приводить к повышенной жесткости макромолекул полимера. Это подтверждается рядом работ по изучению как свойств растворов ПФС<sup>32, 37-47</sup>, так и физико-химических свойств таких полимеров в конденсированном состоянии<sup>7, 38, 48-52</sup>.

Исследование поведения в растворе ПФС, полученного при взаимодействии продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана с KOH в различных растворителях показало, что такой ПФС действительно обладает высокой жесткостью цепи. Это было установлено при сопоставлении расчетного значения анизотропии поляризуемости сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) с экспериментально полученными данными<sup>37, 40</sup>. В работе<sup>53</sup> показано, что для линейного полидиметилсилоксана (моноцепного полимера), значение  $\alpha_1 - \alpha_2 = +4,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Введение в гибкую макромолекулу полидиметилсилоксана 10% фенильных групп незначительно уменьшало гиб-

ТАБЛИЦА 1

## Значения оптической анизотропии и жесткости различных ПФС

Полимер	$M, 10^{-6}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) 10^{25} \text{ см}^3$	$A, \text{ \AA}$	$S$
ПФС-1	1,0	-1230	136	54
ПФС-2	0,65	-1060	84	34
ПФС-3	3,7	-1800	178	71

кость макромолекулы, хотя знак менялся с положительного на отрицательный  $-2,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Величина  $\alpha_1 - \alpha_2$ , найденная авторами работы<sup>40</sup> для двойного цепного ПФС, оказалась равной  $-1740 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Как следует из работ Цветкова с сотр.<sup>46</sup>, ПФС, полученным различными авторами, соответствуют различные параметры жесткости (табл. 1).

Параметр  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка (М-К-Х)  $[\eta] = K \cdot M^a$ , связанный с гибкостью полимерной цепи, по данным различных авторов для одного и того же ПФС колебался в пределах от 0,70 до 1,50<sup>7, 35, 42, 44, 46, 54</sup> в зависимости от количества фракций, на которое был разделен полимер (табл. 2).

Необходимо принять во внимание, что в зависимости от природы растворителя, применяемого для определения характеристической вязкости  $[\eta]$  и температуры, при которой проводится измерение, значение  $[\eta]$  практически не меняется, если макромолекулы обладают повышенной жесткостью. В работах<sup>42, 46, 55</sup> было показано, что в бензоле, бромоформе и в  $\theta$ -растворителе значение  $[\eta]$  практически не меняется во всем диапазоне определения молекулярных весов. Такое же постоянство значения  $[\eta]$  наблюдалось при изменении температуры раствора ПФС. Это указывало на отсутствие заметного влияния объемных эффектов (эффектов дальнодействия) на размеры макромолекул в растворе и на то, что высокое значение экспоненты  $a$  в уравнении М-К-Х вызвано не объемными эффектами, а повышенной скелетной жесткостью макромолекул<sup>57, 58</sup>.

Поэтому, вероятно, различие в величине параметра  $a$  обусловлено присутствием в ПФС макромолекул, отличных по структуре от лестничных. Как было показано выше, одной из возможных причин одновременного образования различных полимерных структур могло быть то, что на первой стадии конденсации образуются полициклические преполимеры различного типа<sup>28, 29, 32</sup>. Другая возможная причина различия параметра  $a$  в уравнении М-К-Х могла заключаться в том, что при длительном времени протекания реакции увеличивается вероятность отрыва фенильных групп, в связи с чем происходит образование более сложных структур, в частности, сильно разветвленных макромолекул с повышенным молекулярным весом (микрогелей). Как показал Гуйо с сотр.<sup>59</sup>, процесс деструкции ПФС заключается не в деполимеризации, протекающей с разрывом двухтяжевой силоксановой связи, а в отрыве фенильных групп с образованием бензола. Этим и объясняется повышенная термостойкость ПФС, так как для выхода фрагмента цепи из лестничной макромолекулы, в отличие от одноцепочечной макромолекулы, необходимо несколько одновременных разрывов. Кроме того, параметр  $a$  может меняться с изменением степени дефектности макромолекул. Различная степень дефектности может быть обусловлена присутствием в макромолекулах ПФС остаточных непрореагировавших ОН-групп. Однако количество таких ОН-групп в макромолекулах ПФС настолько мало,

ТАБЛИЦА 2  
Параметры  $a$  и  $K$  в уравнении  $M-K-X$  для ПФС

Уравнение	Растворитель	Т, °C	Количество фракций	Ссылки на литературу
$[\eta] = 1,305 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,29}$	Бензол	20	6—10	37
$[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,63}$				
$[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,916}$	То же	25	18	
$[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,92}$	Хлороформ	25		
$[\eta] = 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,895}$	Толуол	37		42
$[\eta] = 0,58 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,978}$	<i>O</i> -Ксиол	65		
$[\eta] = 1,568 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,897}$	θ-Растворитель (этиленхлорид)	50,5		
$[\eta] = 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,9}$	Бензол		13	
	Бромоформ			41
	Бензол: бутилацетат (6:4)	21		
$[\eta] = 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,9}$	Бензол		13	41
$[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,7}$	То же			
$[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1,09}$	»			
$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,88}$	»		10	
$[\eta] = 4,898 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,94}$	»		13	44
$[\eta] = 4,624 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,74}$	Бромоформ			
$[\eta] = 1,09 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,48}$	Бензол	20	26	55, 56
$[\eta] = 2,74 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,16}$	«	40		
$[\eta] = 1,25 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,47}$				
$[\eta] = 1,54 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1,12}$	»	20	25	55, 56
$[\eta] = 2,66 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,24}$	»			
$[\eta] = 6,95 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,17}$	»	40		
$[\eta] = 5,41 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$	»	20	25	
$[\eta] = 5,03 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1,32}$				
$[\eta] = 8,72 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,68}$	»	25		55, 56
$[\eta] = 5,60 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,31}$				
$[\eta] = 5,06 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,32}$	»	40		

что к настоящему времени ни один из физико-химических методов анализа не позволил провести их количественное определение.

В работе<sup>55</sup> рассмотрена роль исходных мономерных соединений в образовании ПФС лестничной структуры. Для этого авторами каждое из соединений (I) — (IV) (рис. 8) было подвергнуто гидролизу в одних и тех же условиях и последующей поликонденсации и полимеризации в присутствии KOH. Исследование всех фракций ПФС показало, что они идентичны по элементарному составу, который соответствует звену цепи  $(PhSiO_{1,5})_n$ , но значительно различаются по гидродинамическим свойствам. Из рис. 9 видно, что синтезированные ПФС состояли из двух типов макромолекул, отличных по структуре или по дефектности структуры. На графике, построенном в координатах  $lg[\eta] - lg M$  для всех синтезированных ПФС было получено по две прямых с различными значениями параметра  $a$  в уравнении  $M-K-X$ , т. е. выбранная авторами<sup>55</sup> система осадитель — растворитель впервые позволила разделить ПФС как по молекулярным весам, так и по структурам (табл. 2).

Значения характеристической вязкости у полимера ПФС<sub>III</sub>—3 и ПФС<sub>IV</sub>—3 (III и IV — мономеры, из которых получены полимеры —

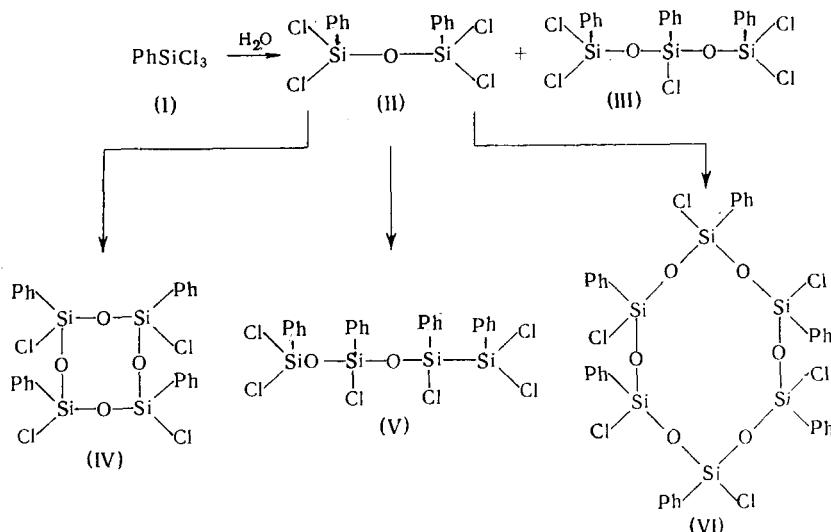
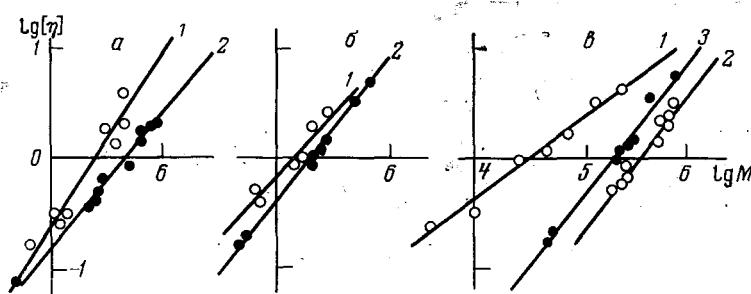
Рис. 8. Исходные мономерные соединения<sup>55</sup>Рис. 9. Зависимость  $\lg[\eta] - \lg M$  для ПФС, полученных из различных мономеров<sup>55</sup>

рис. 8, 3 — время полимеризации в часах), а также параметры  $\alpha$  близки к величинам характеристической вязкости и значению  $\alpha = 1,29$ , установленному в работе<sup>37</sup> для ПФС, полученных из соединения (I), рис. 8.

Как видно из рис. 10, ПФС, полученным из продуктов частичного гидролиза фенилтрихлорсилана и имеющим различное значение  $\alpha$  в уравнении  $\bar{M} \cdot K \cdot X$ , соответствуют различные зависимости  $A_2 M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  ( $A_2$  — второй вириальный коэффициент)<sup>56, 60</sup>. Эта зависимость имеет нелинейный характер даже в области достаточно больших молекулярных весов, это говорит о том, что макромолекулярные цепи ПФС имеют конечную длину в этой области молекулярных весов и, следовательно, являются жесткими. С возрастанием параметра  $\alpha$  кривая на графике зависимости  $A_2 M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  сдвигается вправо. Расчеты размеров макромолекул ПФС с использованием ряда теорий показали<sup>61-63</sup>, что с ростом значения  $\alpha$  параметр жесткости  $([\bar{h}_0^2/M]^{1/2}$  увеличивается ( $[\bar{h}_0^2]$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы,  $M$  — молекулярный вес).

Таким образом, в зависимости от природы исходного мономера, условий синтеза можно получить ПФС, макромолекулы которого наряду с двухтяжевой лестничной структурой имеют иную, отличную от лестнич-

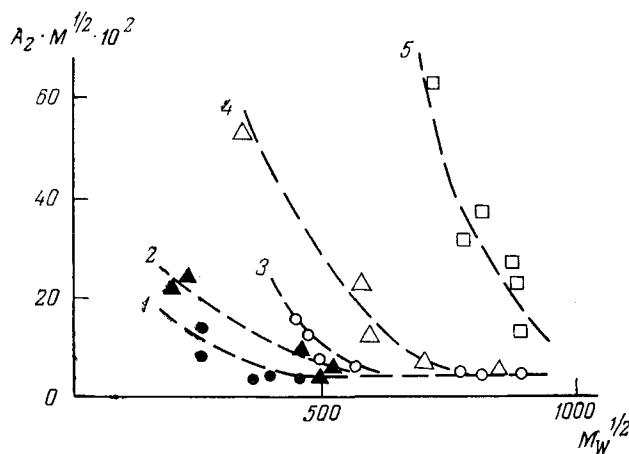


Рис. 10. Зависимость  $A_2 M^{1/2}$  от  $M_W^{1/2}$  для ПФС с различными значениями  $a$  в уравнении М-К-Х: 1 — 1,12; 2 — 1,24; 3 — 1,32; 4 — 1,48; 5 — 1,49

ной, дефектную структуру. Дефектность структуры может быть обусловлена отрывом фенильных групп при больших временах проведения реакции. Разрыв связи  $-\text{Si}-\text{O}-$  в этих условиях менее вероятен. Непрореагировавшие ОН-группы также могут нарушать регулярность лестничной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1033.
2. К. А. Андрианов, ДАН, 140, 1310 (1961).
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 897.
4. M. M. Sprung, F. O. Gunter, J. Polymer Sci., 77, 3990 (1955).
5. M. M. Sprung, F. O. Gunter, J. Am. Chem. Soc., 28, 17 (1958).
6. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, Там же, 82, 6194 (1960).
7. E. Wiberg, W. Simmler, Ztschr. anorg. Chem., 282, 330 (1955).
8. E. Wiberg, W. Simmler, Там же, 283, 401 (1956).
9. M. M. Sprung, F. O. Gunter, J. Chem. Soc., 77, 3996, 4173 (1955).
10. М. М. Котон, Ж. прикл. хим., 12, 1435, 1939.
11. А. А. Берлин, Усп. химии, 9, 670 (1940).
12. N. J. Laylord, J. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnol, J. Am. Chem. Soc., 85, 641 (1963).
13. N. J. Laylord, J. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnol, J. Polymer Sci., A2, 3969 (1964).
14. M. Stolka, J. Vodehol, J. Kössler, Там же, A2, 3987 (1964).
15. K. Adler, G. Stein, Ber., 67, 613 (1934).
16. Минора Юдзи, Химия и технология полимеров, 1965, № 2, 39.
17. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, ДАН, 123, 685 (1958).
18. F. Bohlman, Angew. Chem., 69, 82 (1957).
19. Y. K. Stille, Freeburger, J. Polymer Sci., B5, 989 (1967).
20. И. А. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева, Высокомол. соед., 4, 528 (1962).
21. W. J. Burlant, J. L. Parsons, J. Polymer Sci., 22, 249 (1956).
22. B. E. Warren, W. L. Brage, Ztschr. Kristallogr., 69, 168 (1928).
23. B. E. Warren, W. L. Brage, Там же, 76, 201 (1930).
24. M. J. Buerger, S. B. Hendrigk, Там же, 98, 1 (1973).
25. Ю. Е. Дорошенко, Усп. химии, 36, 1346 (1967).
26. А. А. Берлин, М. Г. Чайсер, Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966.
27. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомол. соед., 4, 1275 (1964).
28. J. F. Brown, Пат. США 3000858 (1961); РЖХим, 1963, 13Т12П.
29. J. F. Brown, L. H. Vogt, P. J. Prescott, J. Am. Chem. Soc., 86, 1120 (1964).
30. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83 (1963).
31. Н. Т. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 9, 723 (1963).
32. Н. Н. Макарова, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, 1973.

33. K. W. Krantz, Пат. США 3294738 (1966); РЖХим., 1968, 22C426П.
34. K. W. Krantz, Пат. США 3294717 (1966); РЖХим., 1968, 17C, 35, 1П.
35. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477 (1965).
36. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, ДАН, 166, 855 (1966).
37. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомол. соед., 4, 1281 (1964).
38. J. F. Brown, Rubber Plast Age, 43, 877 (1962).
39. C. L. Frey, I. M. Klosowsky, J. Am. Chem. Soc., 93, 4599 (1971).
40. И. И. Твердохлебова, П. Лессе, Высокомол. соед., 59, 118 (1967).
41. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Там же, А10, 547 (1968).
42. T. E. Helmaniak, C. L. Beppner, W. E. Gibbs, Polymer Preprints, 8, 248 (1967).
43. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, Высокомол. соед., А15, 1248 (1973).
44. И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Н. П. Соколова, Г. А. Фомин, в сб. Синтез, структура и свойства полимеров. «Наука», Л., 1970, стр. 123.
45. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомол. соед., А9, 3 (1967).
46. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Там же, А12, 1892 (1970).
47. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, см. <sup>44</sup>, стр. 303.
48. Г. Браун, Химия и технология полимеров, 5, 3 (1964).
49. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. В. Годовский, Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, Г. Н. Коэлова, Высокомол. соед., Б12, 875 (1970).
50. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Н. Н. Макарова, И. А. Архипов, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Там же, Б4, 7 (1972).
51. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, Там же, Б15, 395 (1973).
52. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Остапенко, Там же, А14, 2603 (1972).
53. В. Н. Цветков, Э. Ф. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Там же, 2, 10001 (1960).
54. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, В. Е. Корнева, Там же, А15, 2110 (1973).
55. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Там же, А14, 2246 (1972).
56. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Е. И. Белавцева, Е. С. Оболонкова, Там же (в печати).
57. В. Н. Цветков, Усп. химии, 38, 1674 (1969).
58. V. H. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, V. S. Skaska, E. J. Rjumtsev, J. Polymer Sci., C. Prague Symposium on Makromolec. Chem., 1965.
59. A. Guyot, R. Cuidard, M. Bartholin, Материалы Симпозиума по полимерам, Брюссель — Лувен, 1967, стр. 281.
60. M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobajshi, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 41, 139 (1964).
61. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137 (1963).
62. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425 (1962).
63. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193 (1963).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва