

具有共轭双键系统的高分子化合物

呂 樹 芬

随着新技术的不断发展,对各种各样的材料,包括结构材料、器件材料、机器零件材料和防护材料等,提出了不少新的性能方面的要求。目前能满足高指标综合性能要求的材料为数不多。因此合成各种具有新的结构,新的性能材料是极为重要的工作。应当指出,高分子合成工作在解决这样的需要中起了极大的作用。近年来苏联及其他各国的化学家在这方面作出了许多贡献。

在有机化合物结构理论中早已阐明:具有共轭双键体系的分子及芳香族化合物分子中,电子的分布与一般其它有机化合物不同。

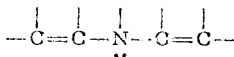
在普通有机化合物中,在一定的情况下,可以大致认为:分子中的价电子好象是被定位在分子所占据的空间中的某些部分;在分子中各个原子上成键的电子成对的定位在原子与原子之间,而另外有一部分未参加化学键的电子,则成对的定位在原子的轨道上,被称为未公用或未成键电子对^[1]。

具有共轭键的分子及芳香族化合物分子,由于在分子中 π -电子的存在,在体系中每个直接以共轭键相连的原子,都具有一个P电子,电子云的轴彼此近似平行而与 σ -键轴近似垂直。如图1。

这类化合物的大部分物理和化学性质,实际上,取决于不直接连系着的原子间的相互作用。在形成共轭双键时,引起体系的性质改变、能量降低,分子趋于稳定^[2]。这样,分子中大部分电子不能被认为是定位在个别键上,或者个别原子轨道上。

由于P电子云相互重叠和所有P电子间的相互作用十分强烈,因而,可以把这些电子理解为一个整体。光谱学方面研究的结果已证实,在共轭体系中,所有 π -电子都已公有化。带有共轭键的分子中原子间相互影响的传递方式不同于沿 σ -键传递的方式,它决定于共轭作用。主要的不同在于原子间相互影响,可以很容易地沿着共轭键传递到相当远的地方,而很少减弱。随着共轭键的增长,键的均匀度逐渐增大,如在聚乙炔的高分子中,键与键之间的差别基本上完全消灭了,其中碳碳键完全同一,全部碳原子与氢原子分别处在同一的价状态。

在分子中与含有未成键电子对的杂原子相邻的原子以多键与另外原子相连如:



这样的化合物也具有上述的类似特点,所有这些,都可称为共轭体系。

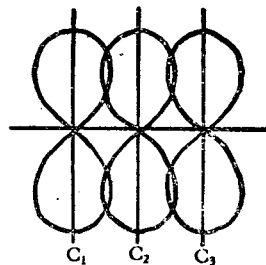


图1 在 π -键共轭体系中P电子轨道示意图

高分子鏈中共軛雙鍵系統的存在,使高分子化合物产生一系列的珍貴性能:耐高溫,磁學性能,電學性能和催化活性等。毫無疑問,這些材料的合成及其性能的研究,將為新技術提供出豐富的材料來源。

最近幾年來,蘇聯及其他各國的化學家都在合成多種多樣的,在大分子鏈中具有共軛雙鍵系統的高分子化合物。現在簡要地作如下的介紹:

一、多環芳香族化合物

有關多環芳香族化合物的合成及特性研究方面的工作很多。化學家們通過各種途徑取得了這類的化合物。

苯在熱裂作用下可轉變成聯苯,進而生成三聯苯及四聯苯^[3]以及萘和蒽^[4],萘又可生成二萘及蒽^[5]。在這種情況下化合物的熱穩定性有所增加。

形成帶有平板結構或三向結構的聚芳香環化合物時,耐熱性的提高更為顯著。前者引向石墨的結構,後者好像是无定形的碳。這些都是耐高溫的材料,同時由於自由電子的存在而具有明顯的導電性。

當分子中共軛苯核增加時,化合物的軟化點急劇升高,如圖2,

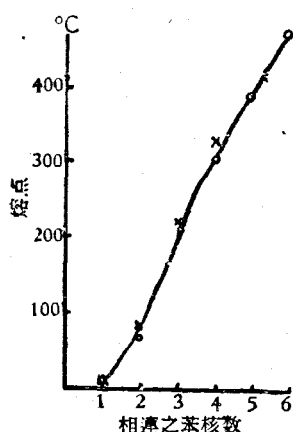
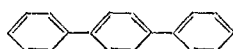


圖 2 芳香族碳氫化合物之軟化點與分子中苯核數之關係

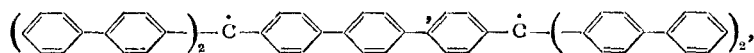
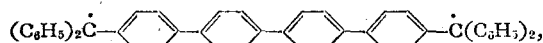
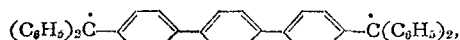


三聯苯-1,4 m. p. 213°C



四并苯 m. p. 335°C

在這類聚合物結構中的電子雲的“弥散”(Размазанность)可能導致雙自由基或多自由基的生成,從而趨向聯合^[6]。例如

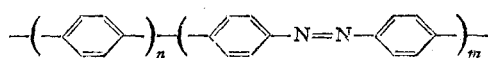


這些物質不管是在固體狀況下,還是在溶液中都具有順磁性,也可能存在着極化結構,如

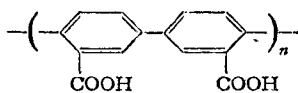


近年來合成了很多鏈中含有共軛芳香環或雜環的新型高分子。其中聚苯在 550°C 不發生變化^[7],均二苯乙烯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$)的四聚體在 350°C 不熔^[8],對二甲苯的聚合體、鄰氟對二甲苯和 1,4-二甲基萘等的聚合體在 300°C 不軟化;此外這類化合物中還有聚 2,5-二甲基吡嗪和聚 5,8-二甲基噻啉^[9]。

A. A. Берлин, В. П. Парини^[10] 以活性銅的作用使聯苯胺脫氨基,或以氧化亞銅的氨溶液作用於聯苯胺的雙重氮化合物使之脫氨基,得到暗紅色粉狀不熔融的聚合物。它部分溶於有機溶劑,可能具有如下的結構:



同样曾使联苯胺 3, 3'-二羧酸脱氨基使成聚合物。其外观与上述聚合物相似, 但溶于苛性硷及碳酸钠中, 可能有下列结构:



加热后脱羧有可能得到綫型聚苯。

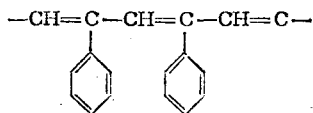
有一些侧鏈含芳香环的聚合物也具有較高的耐热性, 如聚乙炔苯^[11]、聚对乙炔联苯^[12]、聚 2-乙炔二苯呋喃^[13]、聚 9-乙基, 3, 6-二乙炔呋唑等, 后者在 410°C 軟化^[14]。

提高上述化合物的化学稳定性可以通过氟化, 如全氟聚苯^[15]具有很高熔点, 在 500°C 加热一小时未曾引起任何化学变化, 同时也不熔融。

二、聚 苯 乙 炔

A. A. Бирлин 与其同工作者^[16] 合成了新型的具有很高的热稳定性及电导性的高分子化合物: 聚苯乙炔及聚二乙炔苯。这些化合物分子中主鏈及側鏈上帶有共軛鍵的綫型或三向交联結構。

早在 1955 年三枝武夫、小田良平等^[17, 18] 已由溴化丁二酰亚胺 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \right] \text{NBr}$ 与聚苯乙炔作用得到溴化聚乙炔苯, 然后于正丁醇钠中脱掉溴化氢得到在主鏈上帶有双鍵的高分子, 如:



型的聚合物。其后又曾得到与醋酸乙烯酯的接枝共聚物。

H. F. Mark^[19] 指出, 从带有絕緣性能的聚苯乙炔經过加热或輻照脱氢, 能得到大共軛体系的浅色或黑色有导电性能的树脂。F. H. Winslow 等^[20] 研究了聚二乙炔苯在高温热解时温度与电阻率的关系及温度与順磁共振吸收的关系。如图 3、4。

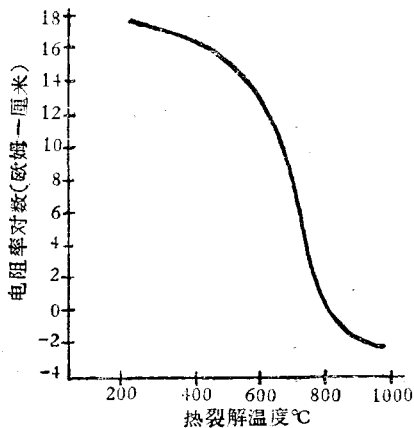


图 3 聚二乙炔苯热裂解与电阻关系

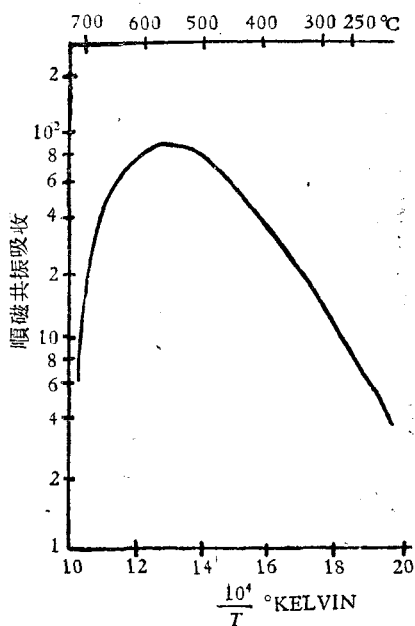
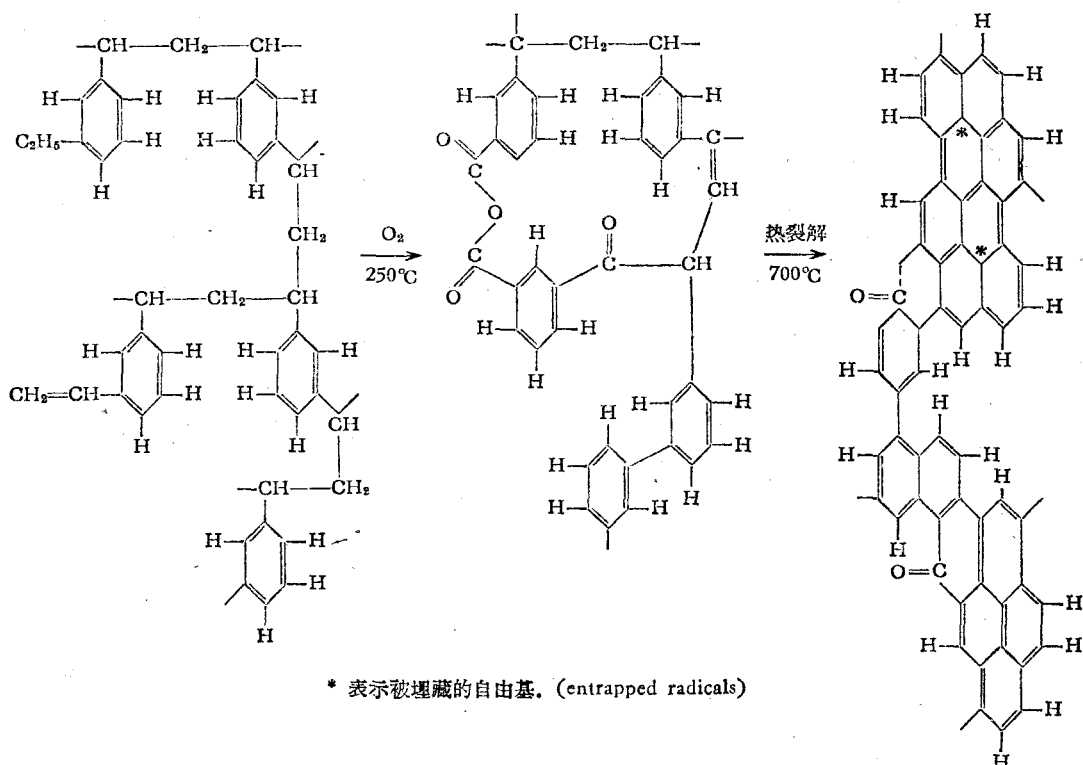
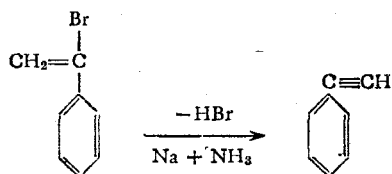


图 4 聚二乙炔苯热裂解与順磁共振吸收的关系

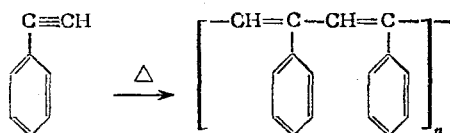
同时从二乙炔苯和乙基乙炔苯共聚制得与碳相类似的半导体材料, 其可能的結構式如下:



А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд^[21] 由 β -溴乙烯苯在有金属钠存在的液体氩中,脱去溴化氢而制得了苯乙炔。



同样方法也获得了对-二乙炔苯。聚苯乙炔是在充有氮气或氩气的封管中,分别在 150° , 300° , 400°C 下加热六小时进行聚合而得。



聚苯乙炔可溶解于一般有机溶剂中(苯,丙酮等),具有较高的软化点,在 400°C 时可以熔融。在 400°C 高温下进行聚合时,能使聚合物颜色变深,分子量增大,软化点升高,但并没有引起溶解度及化学成分的改变。见表 1。

苯乙炔也可以在较低的温度下 (70°C),在有 Ziegler 催化剂存在下进行反应,得黄色可溶性的聚合物,其聚合度仅为 10—12。在 150°C 热聚合下所得聚对-二乙炔苯为黑色的不溶不熔体,看来已成为三向结构。

苯乙炔及对-二乙炔苯的共聚物,在电子顺磁共振测试中都有信号发生,它的顺磁粒子数目随着聚合度的增加而增加黑色的聚合物或共聚物的顺磁粒子数可以增加到最大值。如表 2。

表 1 熱聚合及催化聚合的苯乙炔產品性質

聚合條件		聚合物的產率 (占單體的百分數)%		聚合物的顏色	聚合物的溶解度	元素組成		在 1 克聚合物中順磁粒子數目	磁化率 %	平均分子量 Mcp	在 2.5% 苯溶液中的粘度	軟化溫度 ℃
溫度 ℃	小時	氫	空氣			C	H					
150	6	20	45	黃	丙酮, 苯	93.87	6.13	$2.4 \cdot 10^{17}$	$0.34 \cdot 10^{-6}$	1100	0.08	175—180
300	6	30	60	橙	同上	94.12	5.88	$4.3 \cdot 10^{18}$	$0.43 \cdot 10^{-6}$	1300	0.13	185—190
400	6	26	27	同上	同上	94.84	5.16	$4.2 \cdot 10^{18}$	$-0.43 \cdot 10^{-6}$		0.14	185—190
		7	12	黑	苯	94.84	5.16	$3.4 \cdot 10^{19}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	1500	—	~400
70*		30	—	黃	丙酮, 苯	93.00	7.00	$8.8 \cdot 10^{17}$	—	—	0.08	160—170

* 實驗在 $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ 存在下進行。

表 2 苯乙烯與苯乙炔及對-二乙烯基共聚物產品的性質

聚合條件		組分的克分子比例	不溶解產品的%		共聚物的顏色	元素組成%		在一克聚合物中順磁粒子數
溫度, ℃	時間, 小時		占原料	占聚合物		C	H	
150°	6	$C_6H_6 : C_{10}H_8 = 2 : 1$	60	90	暗褐	—	—	$1.67 \cdot 10^{18}$
300°	6	$C_6H_6 : C_{10}H_8 = 2 : 1$	45	80	黑	94.37	5.63	$2.4 \cdot 10^{19}$
150°	6	聚苯乙炔的黃色聚合物 同對-二乙烯基苯 = 2 : 1	62	88	黑褐	—	—	$2.4 \cdot 10^{19}$

上述聚合物電子順磁共振譜基本相同, 只是強度不同。

從圖 5 可以看出單一的對稱峯, 其斜率最大點的半寬度為 8 奧。譜綫中沒有超精細結構存在。

聚苯乙炔的苯溶液, 在任何濃度下都未引起電子順磁共振綫譜的改變。共振信號強度隨着聚合度增加而升高。它們的磁化率(χ)也是隨着聚合物的顏色加深(即聚合度的增大)而增大。電子順磁共振信號, 在溶液中和長期在 250℃ 加熱後都未消失, 降溫至 70°K 時, 信號強度有所增加。A. A. Берлин 認為聚合物中含大量未配對的電子, 這些電子在共軛體系中是不定位的, 因此聚苯乙炔是非常穩定的大分子游離基。他還證明這種高分子游離基在適當條件下易產生重合作用(полирекомбинация)和鑲嵌聚合作用。

苯乙炔聚合度與聚合溫度的關係, 不符合於一般烯類化合物的聚合度隨溫度降低而升高的規律, 這可能是由於在聚合的同時有共軛體系的形成, 而使大分子活性降低, 從而減少生成物的聚合度。

三、聚胺基苯醌

為了獲得具有較高熱穩定性、磁性及導電性質的高聚合物, A. A. Берлин, Н. Г. Матвеева^[22] 由苯醌與胺類相互作用合成了具有共軛雙鍵的高分子化合物。它們是帶有交替極性基團和雜原子的大分子。

作者由當量的四氯苯醌與聯苯胺在有二克分子乙醇鈉的酒精溶液中进行煮沸, 得到深色的、不溶不熔的聚合物, 分子量為 2000, 但它可以溶解於濃硫酸、蚁酸及二甲基甲酰胺中。

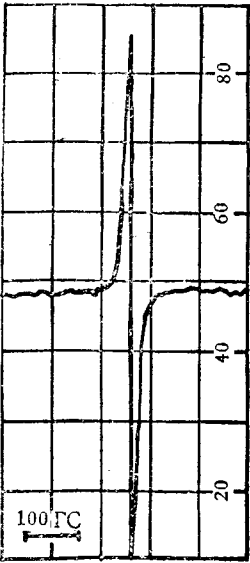


圖 5 苯乙炔和對-二乙烯基的順磁共振譜綫

作者由紅外光譜証明了氫鍵及銅螯合鍵的存在。銅絡合物的磁化率為 $\chi = 3.7 \cdot 10^{-6}$ 隨溫度的升高和磁場的加強而降低。

Блюменфельд^[23] 等在对聚胺基苯醌的电子順磁綫譜的研究中，发现它有一个狹窄的共振峯，斜率最大值間的距离为 8 奧 (эрстер) (如图 6)，共振峯沒有超精細結構。所求得 g 因素相当于自由电子，由此看出，共軛系統中存在着未定位的电子，其浓度为 $10^{17} - 10^{18}$ /克。Н. Н. Семенов^[24] 指出这些化合物中自由电子数量特別多的原因，可能是未成鍵的氮原子上的电子对，在共軛体系中分开了，加到强烈的集体的相互作用中去。

当温度降低到 80°K 时，电子順磁共振綫譜立即消失。这与带有反铁磁性質的順磁体的行为相象。这样就能肯定在上述的带有极性基团和杂原子的共軛鍵的聚合物体系中，出现了未成鍵电子，它們的电子云強烈地相互作用。在分子内这些未成鍵电子就造成了各向异性电磁場。聚胺基苯醌与銅絡合后的順磁共振綫譜与原来的聚合体相似，只是信号的強度有所增加。它可能是由于金属原子配位鍵附加构形所造成的。

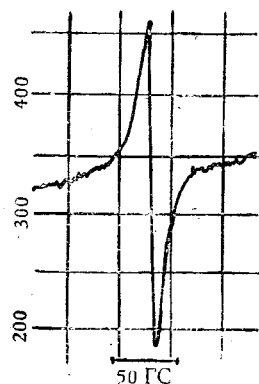
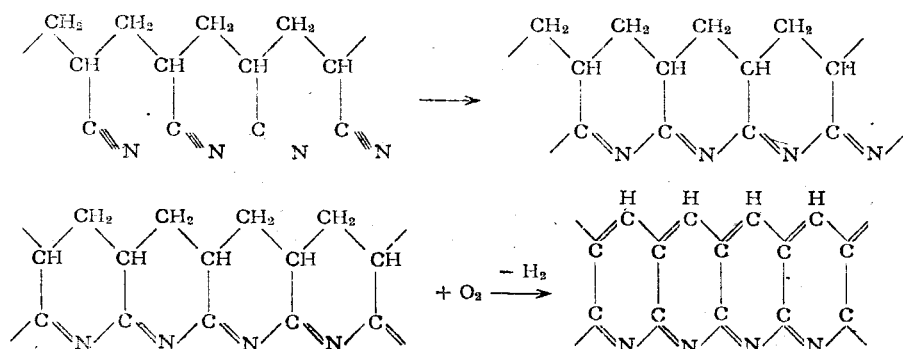


图 6 聚胺基苯醌的順磁共振綫

四、聚丙烯腈

А. В. Топчиев, В. А. Каргин 及其同工作者^[25] 进行了聚丙烯腈的合成及后处理的研究，得到了具有半导性能的高分子材料。过去曾有人研究过加热和硷处理对聚丙烯腈的作用^[26-32]。Топчиев 和 Каргин 提出，聚丙烯腈在热处理后可能开鍵成环，并形成鏈中带有共軛雙鍵的高分子化合物：



再进一步氧化脱氢形成带有全面共軛的高分子鏈。根据作者的說法，由于共軛雙鍵的存在，和有序的带有未成化学鍵的一双电子的氮原子的存在，这种高分子应当具有半导体性能。

从他們的实验确已証明，各种不同聚合方法(氧化还原引发、輻射聚合和离子聚合)所得之聚丙烯腈(分子量約在 10000—100000 之間)经过热处理后都有半导性，见表 3。并指出，如經 CuCl_2 、 ZnCl_2 、 CrCl_3 等盐溶液溶胀后，洗淨再热处理，在聚合物中引入金属离子而形成施主。經 CuCl_2 处理过的样品比电导升高到 (在 300°C) 10^{-2} 欧姆 $\cdot$ 厘米 $^{-1}$ ，见表 4。他們测定了用氧化还原引发方法合成并经过热处理的聚丙烯腈的电导与温度的关系，并計算出这个化合物的激活能 (ΔE) 等于 1.7 电子伏特。这种半导体热稳定性很好，在 300°C 时未見到分解現象。

聚丙烯腈的热处理对改变聚合物結構及获得新的优良性能起着决定性的作用。H. F. Mark^[30] 指出把聚丙烯腈加热到 600°C 就会完全变黑，此时在分子中将含有很长的共軛雙鍵

表 3

聚 合 物 制 法	加 工 处 理		电 子 顺 磁 共 振 数 据			在 1 克 物 质 内 所 含 未 成 键 的 电 子 数 (载 流 子 浓 度)
	热 处 理	辐 照	ΔH (高 斯)	g -因 数	Δg	
氧化还原引发	-	-		没有信号		
同上	+	-	31.7	1.981	-0.021	$4.0 \cdot 10^{18}$
辐射聚合	-	-		没有信号		
同上	+	-	28.2	1.993	-0.004	$5.1 \cdot 10^{18}$
离子聚合($t = -70^{\circ}\text{C}$)	-	-		没有信号		
同上	-	+		同 上		
同上	+	-	25.7	1.989	-0.013	$1.7 \cdot 10^{18}$
同上	+	+	24.9	2.001	-0.001	$1.5 \cdot 10^{19}$

表 4

聚 合 物 制 法	处 理 方 法		电 子 顺 磁 共 振 吸 收			载 流 子 浓 度 (单 位 见 上 表)
	热 处 理	盐 浸 泡	ΔH (高 斯)	g -因 数	Δg	
氧化还原引发	-	-		没有信号		
同上	+	-	31.7	1.981	-0.021	$4.0 \cdot 10^{18}$
同上	+	CrCl_3	30.9	1.999	-0.003	$5.2 \cdot 10^{18}$
同上	+	CuCl_2	47.5	1.995	-0.007	$1.8 \cdot 10^{18}$
离子聚合	-	-				
同上	+	ZnCl_2	20.4	2.000	-0.002	$8.8 \cdot 10^{18}$

以及一定数量的未成键的自由电子。 热和硷处理都能使聚丙烯腈变色,但它的反应机构是不相同的。

辐照对聚丙烯腈的影响曾有研究^[33] Топчиев 和 Каргин 指出, γ -射线的照射使得将聚丙烯腈变成半导体的热处理作用更为有效。

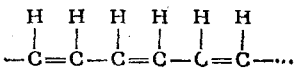
五、聚 乙 炔

从某些烯类化合物中脱去小分子,可以生成聚乙炔,这也是获得共轭双键系统的途径之一。

М. В. Волькенштейн^[34] 提出,如果得到设想的聚合物 $\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$ 分子中带有共轭双键,它的物理和化学性质与小分子同系物如丁二烯定会不相同。 首先它将会有如石墨一样的导电性。

H. F. Mark^[35] 提到,增加聚合物导电性的方法之一,是增加它的电子导电性。 D. D. Eley^[36] 在介绍结晶有机物质的电子导电性时指出:很多物质具有半导体性能,其活化能(ΔE)随分子中 π -电子的数目的增加而降低。

移去聚乙烯分子中相邻碳原子上的氢原子,能生成共轭双键系统。



组成第二个键的电子轨道距离碳原子核很远,因此电子易被移去。当双键数目增加时,这些电子的结合能变小。根据势能的计算,当共轭双键的链长到一定程度时,化合物应具有金属的导电性。此外化合物的颜色与共轭双键的数目有关;三个共轭双键的吸收出现在紫外区,四

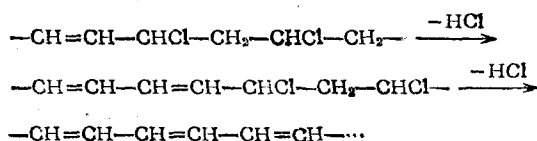
个共軛雙鍵已接近 $3500 \text{ \AA}$ ，顏色變黃，八個和九個共軛雙鍵時變紅，二十個以上則變成褐色或黑色。

從聚乙炔中除去相鄰的氫原子，並不是一件容易的事。聚乙炔可按下列方法制得：先將聚溴化乙炔 ($\cdots \text{CH}_2\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{CHBr} \cdots$) 制成所需要的形狀，如纖維或薄膜，然後再除去溴化氫。

聚乙炔可能是綫型分子，也可能得到帶有電子導電性的三向結構的材料。

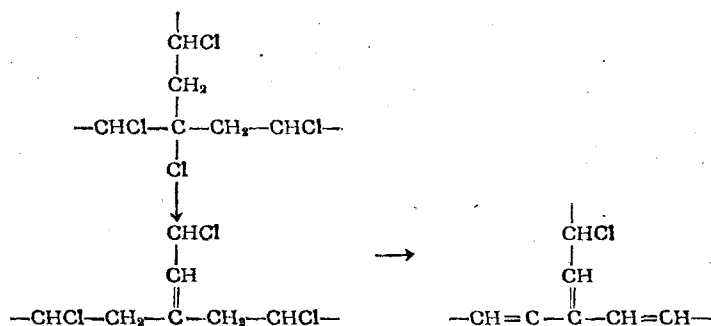
很多作者曾進行了聚氯乙炔在光、熱、輻照或化學處理下脫去氯化氫的工作，此時聚合物也可能是一種共軛高分子綫型結構。關於它的反應機理也有很多的說法：Baum 和 Wartman 曾進行了這方面的探討^[36]，他們認為有三種去氯化氫的可能：

(1) 在聚氯乙炔分子中，如在鏈之一端有一個雙鍵形成後，如： $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}-$ 即能引起丙炔基上氯原子的活性，而產生鏈鎖反應 (Zipper 反應)，這樣可以順序脫掉氯化氫，使整個大分子形成一個共軛體系。反應如下：



作者認為這是聚氯乙炔在受熱時主要的反應。

(2) 對具有另外一種分子結構的聚氯乙炔來講，由於分子中有叔碳存在，也能使之易脫掉氯化氫。



(3) 在氧氣存在下，於 130°C 加熱，脫氯化氫的反應比在氮氣下要加速 12 倍。因此氧的存在也是引起反應的一個因素。

雖然這方面曾經進行了一些工作，但至今還沒有得到完全共軛化的大分子。我們認為，從全同立構的聚氯乙炔，在特定的條件下脫去氯化氫而得到帶有共軛雙鍵系統的高分子，是很有希望的。

E. H. Land 等^[37]發現將取向的聚乙烯醇薄膜脫水能使顏色變黑，且產生偏振作用。作者把這一現象解釋為有取向聚乙炔基因 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)_n 存在的原故。

這種材料高度取向後，成為光學各向異性體。從材料的折光指數及吸收性來看，也表現了上述特性。例如：聚乙炔是一種優良的偏振片，其二色性是來自材料結構本身。從這種材料拉出來的細絲是一種半導體材料，它的電阻率在常溫時為 10^{-1} 或 10^{-2} ，在高溫下為 10^{-3} 歐姆，且其導電性與共軛雙鍵的長度有關。

從上面所介紹的工作中看來，化學家在合成具有指定結構和性能的新型高分子材料的研

究中,进行了很多的工作,应当指出,这一工作还只在开始阶段,大量的新的研究工作正待开展。除合成新的化合物以外,应当对这些化合物的特性进行全面研究,更重要的是寻找这些化合物的加工成型方法和应用的途径。

新型高分子化合物的出现,为高分子化学,高分子物理化学和高分子物理,开辟了一个新的广阔的研究领域。

参 考 文 献

- [1] А. Н. Теренин, В. Н. Кондатын, И. Л. Кнунянц, М. И. Кабачник, Н. Д. Соколов и О. А. Реутов, Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР 1954.
- [2] 徐光宪: 物质结构 (1959) p. 335.
- [3] I. E. Zanetti, G. Egloff, Ind. Eng. Chem. **9**, 350 (1917).
- [4] Н. С. Гарифьянов, В. М. Коцырев, Ж. Эксперим. и теор. физи. **30**, 272 (1956).
- [5] H. Meyer, A. Hoffmann; Monatsh. Chem., **37**, 708 (1916).
- [6] G. Wittig, Ber. **69**, 2091 (1936); E. Clar, Ber. **65**, 503 (1932).
- [7] G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci. **16**, 589 (1955); G. Goldfinger, J. Polymer Sci. **4**, 93 (1949).
- [8] I. Schmitt, I. Baitard, M. Suquet, P. Comoy; Compt. rend. **242**, 649 (1956).
- [9] M. Szwarc, J. Polymer Sci. **6**, 319 (1951); M. Kaufmann, H. Mark, R. Mesrobian, ibid. **13**, 3, (1954); L. Auspos, ibid. **15**, 9 (1955); J. Schaffgen, ibid. **15**, 203 (1955).
- [10] А. А. Берлин, В. П. Паряни: Изв. выш. учеб. заведений, Химия и химическая технология № 4, 122 (1958).
- [11] 日本专利 174025; М. М. Котон Успехи химии **24**, 901 (1955).
- [12] U. S. P. 2527346 C. 1950 II, 1937; В. Р. 606364; С. А. 1949, **43**, 1609.
- [13] U. S. P. 2498474; С. 1951 I, 2661; U. S. P. 2527223; С. А. 1951, **49**, 392.
- [14] J. Kawai, K. Voneshige, S. Ogushi, M. Okajima, J. Adachi, Chem. Soc. Japan **73**, 103 (1952).
- [15] M. Hellmann, A. I. Bilbo, W. J. Pummer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3650 (1955).
- [16] А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калкансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед. **1**, № 9 1361 (1959).
- [17] 三枝武夫, 小田良平: 有机合成化学会志 **15**, 63 (1957).
- [18] 三枝武夫, 小田良平: 工业化学杂志 **53**, 700 (1955).
- [19] H. F. Mark Proceedings of the Symposium on the Role of Solid State Phenomena in Electric Circuits p. 125.
- [20] F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape and W. Materyek, J. Poly. Sci. **16** 101 (1955).
- [21] А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед. **1**, № 12, 1817 (1959).
- [22] А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед. **1**, № 11, 1643 (1959).
- [23] Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед. **1**, № 11, 1647 (1959).
- [24] Н. Н. Семенов, Основные проблемы химической кинетики (1959), Москва.
- [25] А. В. Топчиев, В. А. Каргин и др. ДАН СССР, **128**, № 2, 312 (1959).
- [26] 长尾美夫等, 工业化学杂志 **59**, № 8, 940 (1956).
- [27] J. Schurz, J. Poly. Sci. **28**, 438 (1958).
- [28] R. Houtz, Textile Research. J. **20**, 786 (1950).
- [29] W. Skoda, J. Schurz and H. Bayzer, Z. Phys. Chem. **210**, 35 (1959).
- [30] 涉川倚, 中口孝平, 高分子化学 **15**, № 144, 209 (1957).
- [31] H. Bayzer, J. Schurz, Z. Phys. Chem. **13**, 223 (1957).
- [32] H. Bayzer, J. Schurz, ibid. **13**, 31 (1957).
- [33] W. J. Burlant, C. R. Taylor, J. Phys. Chem. **62**, 247 (1958).
- [34] Н. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР 1959г. p. 15.
- [35] D. D. Eley, Research Applied in Industry, **12**, № 8/9, 293 (1959).
- [36] B. Baum, I. H. Wartman, J. Poly. Sci. **28**, 337 (1958).
- [37] E. H. Land and C. D. West, "Dichroism and Dichroic Polarizers" in Vol. VI. of Colloidal Chemistry, - Jerome Alexander (Editor) Reinhold Published Corporation, New York (1946).