

УДК 539.2:541(64+65)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТА В РАСТВОРЕ

*Сказка В. С., Фомин Г. А., Тарасова Г. В.,
Кириллова И. Г., Ямщикова В. М., Грищенко А. Е.,
Шефер И. А., Алексеева И. С.*

Исследованы вязкость, светорассеяние, диффузия, седиментация и двойное лучепреломление в потоке растворов поливинилстеарата (ПВС). Определены оптическая анизотропия и термодинамическая жесткость молекулярных цепей ПВС. Проведено сопоставление свойств ПВС и других полимеров винилового ряда, подтверждающее закономерное возрастание равновесной жесткости основной цепи с удлинением бокового радикала.

Молекулы поливинилстеарата (ПВС) обладают высокой степенью внутримолекулярной упорядоченности, вследствие чего легко кристаллизуются в блоке за счет упаковки боковых ответвлений в гексагональной решетке [1, 2]. Можно полагать, что особенности химического строения макромолекул ПВС будут сказываться и на их конформационных характеристиках в растворе.

Цель данной работы — изучение конформационных и оптических свойств ПВС в растворе.

Экспериментальная часть

Образец ПВС синтезировали из промышленного мономера, дополнительно очищенного путем перекристаллизации из ацетона при 0°. Очищенный винилстеарат имел т. пл. 35°. Полимеризацию проводили в массе при 60° в присутствии 0,2 мол. %

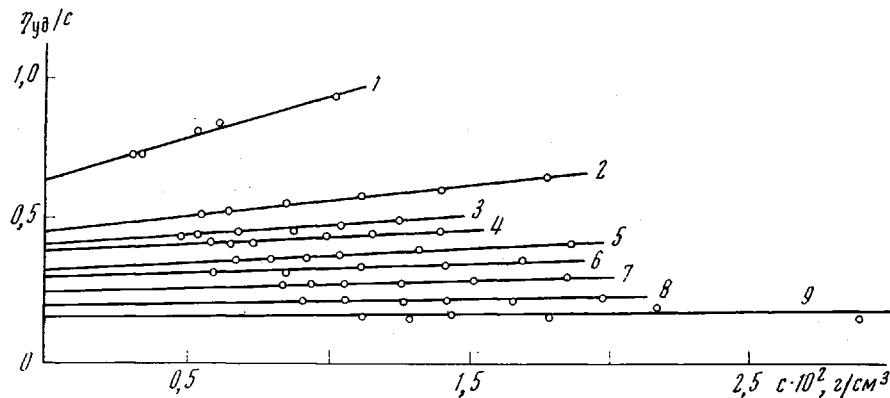


Рис. 1. Концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ фракций ПВС. Здесь и на рис. 3, 4, 6–8 — цифры у прямых — номера фракций

динитрила азоизомасляной кислоты. Полимер очищали путем двукратного переосаждения из его растворов в бензole ацетоном. Характеристическая вязкость $[\eta]$ нефракционированного образца в бензole при 20° составляла $0,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$. Фракционирование ПВС проводили методом дробного осаждения из 0,5%-ного раствора в бензole ацетоном. Было получено девять фракций. Изучали вязкость, светорассеяние, седиментацию, диффузию и двойное лучепреломление в потоке растворов фракций

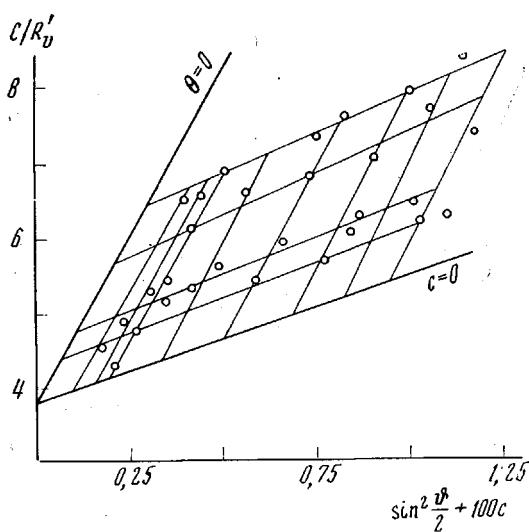


Рис. 2. Двойная экстраполяция по Зимму для фракции 1 ПВС

ченные значения молекулярных весов M_w , вторых виральных коэффициентов A_2 всех фракций и размеров $(\bar{r}_z^2)^{1/2}$ для фракций 1 и 2 приведены в таблице.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций ПВС в *n*-октане при 18° определяли на поляризационном диффузометре [3], что позволило при $dn/dc = -0,089 \text{ см}^3/\text{г}$ системы полимер – растворитель при $\lambda = 550 \text{ нм}$ работать с концентрациями полимера $c = (0,065–0,070) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Длина кюветы по ходу луча 3 см. Вычисление D фракций проводили методом площадей и максимальных ординат [3].

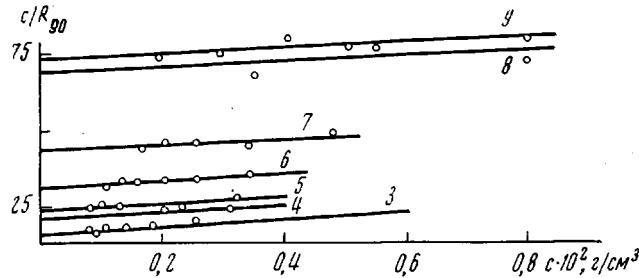


Рис. 3. Зависимость c/R_{90}' от c для фракций ПВС в *n*-октане

Зависимость величины $1/k = 4Dt$ от времени диффузии t представлена на рис. 4. D , найденные по наклону соответствующих прямых, приведены в таблице.

Для фракции 1 исследована концентрационная зависимость дифференциального коэффициента диффузии (рис. 5), удовлетворяющая уравнению

$$D = D_0(1 + k_D c_{cp}) \quad (1)$$

при $k_D = 0,92 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$. (В равенстве (1) $c_{cp} = (c_1 + c_2)/2$, где c_1 и c_2 – концентрации приводимых в соприкосновение растворов.) Поскольку даже для этой, наиболее высокомолекулярной фракции различие между значением D при $c_1 = 0,065 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, $c_2 = 0$ и значением D_0 составляет менее 3%, для всех остальных фракций коэффициенты диффузии измеряли при одной концентрации, указанной выше.

Седиментацию растворов фракций ПВС в *n*-октане изучали на ультрапентрифуге УЦА-1, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [3], при скорости вращения ротора 45 000 об/мин. Коэффициенты седиментации S определяли по наклону зависимости логарифма положения максимума седиментационной границы x_{\max} от времени центрифугирования (рис. 6). Для фракций 1–3 и 7 измеряли концентрационную зависимость S (рис. 7), которая, как оказалось, удовлетворяет линейному соотношению

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_S c) \quad (2)$$

ПВС. $[\eta]$ растворов фракций ПВС в *n*-октане при 17° измеряли с помощью вискозиметра Оствальда (время течения растворителя 50 сек.). Процедура измерений и экстраполяция на нулевую концентрацию раствора (рис. 1) были обычными для этих измерений [3]. Значения $[\eta]$ для фракций ПВС приведены в таблице.

Светорассеяние растворов фракций ПВС в *n*-октане при 17° изучали на фотоэлектрическом нефелометре, аналогичном описанному в [4], с использованием в качестве регистрирующего прибора потенциометра с высокомомным входом ЭППВ-60-М3. Измерения проводили в поляризованном свете при $\lambda = 436 \text{ нм}$. Инкремент показателя преломления dn/dc системы ПВС – *n*-октан для $\lambda = 436 \text{ нм}$ измерен на рефрактометре ИРФ-23 и оказался равным $0,093 \text{ см}^3/\text{г}$. Обработку результатов измерений проводили для первых двух фракций по методу двойной экстраполяции Зимма (рис. 2), для остальных фракций светорассеяние измеряли под углом 90° (рис. 3). Полученные значения виральных коэффициентов A_2

Физические свойства молекул ПВС в растворе

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}_z^2)^{1/2} \text{ \AA}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	k_S	$\bar{\gamma}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$-\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$\frac{M_w}{M_{SA}}$	$A, \text{ \AA}$	$\Phi \cdot 10^{-23}$	P_0	$(\bar{h}_D^2)^{1/2} \text{ \AA}$	$A_0 \cdot 10^{10},$ эрг/заряд		
1	0,64	860	1,2	700	1,96	16,0	1,05	1,64	840	10,6	1,0	70	1,6	5,4	—	3,00		
2	0,46	610	1,3	580	2,50	13,3	0,7	1,5	550	—	1,1	68	1,4	5,1	—	3,04		
3	0,41	410	1,1	—	3,00	12,0	0,61	1,48	410	9,7	1,0	—	—	—	480	3,08		
4	0,39	330	2,3	—	3,33	11,0	—	—	340	9,7	1,0	—	—	—	430	3,12		
5	0,33	270	0,9	—	4,02	9,4	—	—	240	—	1,1	—	—	—	360	3,34		
6	0,30	210	1,0	—	4,36	8,1	—	—	190	—	1,1	—	—	—	330	3,23		
7	0,25	150	0,8	—	5,26	7,4	0,43	1,7	140	8,7	1,1	—	—	—	270	3,27		
8	0,20	91	0,8	—	6,46	5,7	—	—	91	7,5	1,0	—	—	—	220	3,16		
9	0,16	85	0,8	—	7,81	4,7	—	—	62	6,3	1,4	—	—	—	180	3,46		
Средние значения:										1,6	—	—	—	69	1,5	5,2	—	3,2

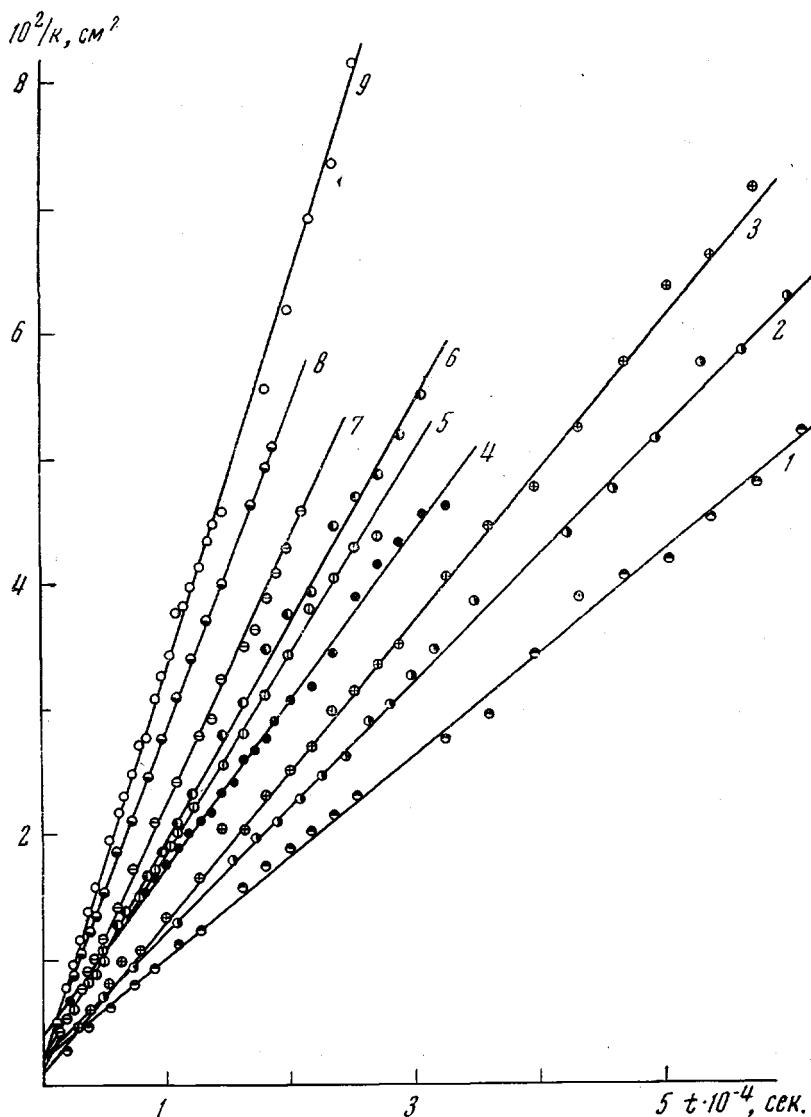


Рис. 4. Зависимость $1/k$ от времени для фракций ПВС

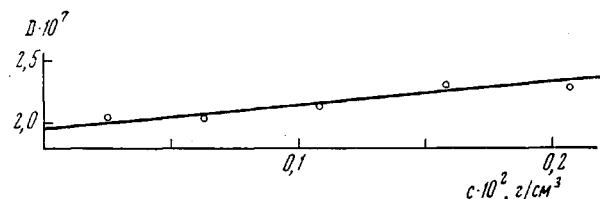


Рис. 5. Концентрационная зависимость константы D для фракции 1 ПВС

Значения S_0 и постоянных k_s и $\gamma = k_s/[\eta]$ приведены в таблице. Величина γ для изученных фракций оказалась практически постоянной. Ее среднее значение $\gamma = 1,6$. Поэтому для остальных фракций константы седиментации при бесконечном разбавлении S_0 вычислены по экспериментальным величинам S , полученным при $c \approx 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, с использованием зависимости (2) и $\gamma = 1,6$.

В таблице приведены значения молекулярных весов M_{SD} , вычисленные по формуле Сведберга [5], с использованием среднего значения парциального удельного объема $\bar{v} = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$, определенного пикнометрически для нескольких фракций и нефракционированного ПВС в *n*-октане.

Оптические свойства ПВС исследовали методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) растворов ПВС в тетрахлорметане. Использовали динамооптиметр с внутренним ротором. Вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда (время течения растворителя — 35,3 сек.). Были исследованы шесть фракций ПВС. Все измерения проводили при 21°.

Зависимости двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g во всех случаях оказались линейными. Так как показатели преломления полимера и растворителя близки, то обнаруживаемая оптическая анизотропия, очевидно, обусловливается собственной анизотропией полимерных цепей. В этих условиях отношение Δn к сдвиговому напряжению $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя) не зависит от концентрации, что подтверждают также и наши опыты. По наклонам прямых (рис. 8) были определены константы Максвелла $\Delta n/\Delta t$ исследованных фракций (таблица).

Обсуждение результатов

Величина отношения M_w/M_{SD} для фракций 1—8 не превышает 1,1 (таблица). Следовательно, фракции имеют довольно узкое МВР, что подтверждается и видом седиментационных диаграмм. Лишь фракция 9 отличается повышенной полидисперсностью.

n-Октан в качестве растворителя для ПВС не является термодинамически идеальным, на что указывают отличные от нуля, хотя и не слишком большие по абсолютной величине, значения A_2 (таблица). В пользу этого утверждения свидетельствует и большое значение величины $\bar{v} = 1,6$. Отметим еще, что k_D в уравнении (1) для фракции 1 отличен от нуля. При этом достаточная надежность определения k_D и k_s для фракции 1 подтверждается тем, что они хорошо удовлетворяют соотношению

$$k_D + k_s = 2A_2M, \quad (3)$$

где величина A_2 определена из независимых измерений.

Своебразие системы ПВС — *n*-октан проявляется в том, что она неидеальна уже при 17—18°, довольно близкой к температуре высаживания полимера ($\sim 16^\circ$). Однако отклонение свойств системы ПВС — *n*-октан от термодинамически идеальных, по-видимому, не слишком велико, и объемные эффекты в этой системе практически отсутствуют. Подтверждением этому является рис. 9, на котором в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости $[\eta]$, S_0 и D_0 от M_w . (Поскольку значения M_w и M_{SD} близки, зависимости гидродинамических величин $[\eta]$, S_0 и D_0 от M_{SD} носят тот же характер, что и от M_w , и отдельно не рассматриваются.) Как

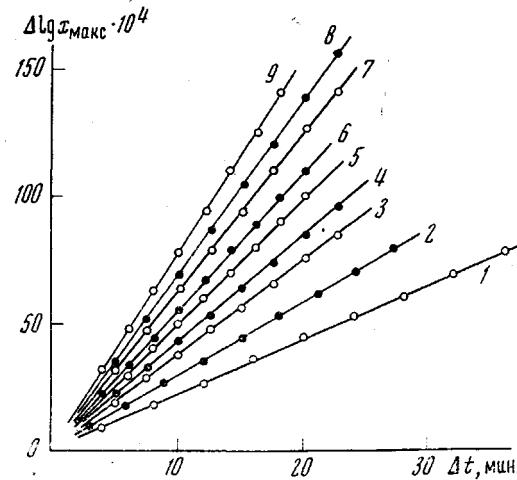


Рис. 6. Зависимость $\Delta \lg x_{\max}$ от Δt для фракций ПВС

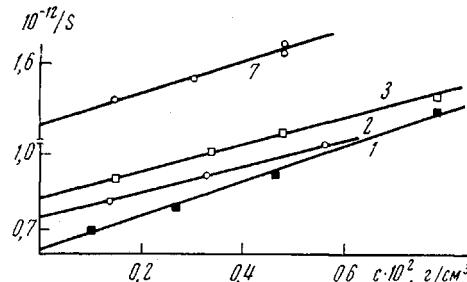


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации для фракций ПВС

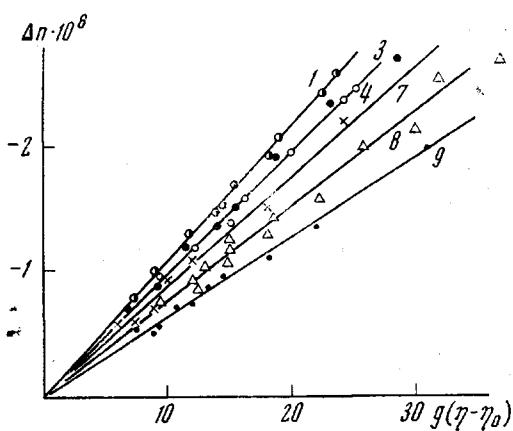


Рис. 8. Зависимость Δn от $g(\eta - \eta_0)$ для фракций ПВС

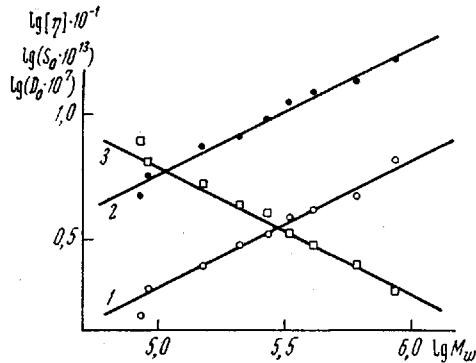


Рис. 9. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (1), S_0 (2) и D_0 (3) от M_w

связано с повышенной полидисперсностью на рис. 9–11 проведены без учета этой точки.

Исходя из изложенного, можно полагать, что $(\bar{h}_z^2)^{1/2}$ макромолекул ПВС, измеренные по светорассеянию для фракций 1 и 2 (таблица), являются практически невозмущенными. Значения $(\bar{h}_z^2)^{1/2}$ для этих фракций были использованы для вычисления сегмента Куна A молекул ПВС (таблица)

$$A = \frac{\bar{h}_z^2}{L} \quad (5)$$

$$L = \frac{M_w}{M_0} \lambda, \quad (6)$$

где L — контурная длина макромолекулы, M_0 — молекулярный вес звена, равный 310, $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ — длина мономерного звена в проекции на направление цепи главных валентностей в плоской трансконфигурации. Среднее значение A оказалось равным 69 \AA . Число мономерных единиц в сегменте Куна равно $v = A/\lambda = 27,4$, что заметно превышает значения v для гибких полимеров и является свидетельством повышенной скелетной жесткости макромолекул ПВС.

Для фракций 1 и 2 ПВС в n -октане определены значения константы Флори

$$\Phi = M_w [\eta] (\bar{h}_z^2)^{-1/2} \quad (7)$$

видно из рисунка, экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на соответствующие прямые, аналитические выражения для которых могут быть написаны в виде

$$(\eta) = 6,5 \cdot 10^{-2} M_w^{0,5} \quad (4a)$$

$$S_0 = 1,8 \cdot 10^{-15} M_w^{0,5} \quad (4b)$$

$$D_0 = 1,95 \cdot 10^{-4} M_w^{-0,5} \quad (4c)$$

Значения показателей степени при M_w в этих уравнениях, равные 0,5, характерны для растворов полимеров в конформации непротекаемых гауссовых цепей при отсутствии объемных эффектов.

На рис. 10 представлена зависимость $[\eta]/\sqrt{M_w}$ от $\sqrt{M_w}$. Согласно существующим теориям [6, 7], наклон прямой, получающейся при таком построении, пропорционален величине объемных эффектов. Из рис. 10 видно, что для системы ПВС — n -октан объемные эффекты практически равны нулю. При этом точка, соответствующая фракции 9, на всех графиках выпадает из общей закономерности. Поскольку представляется наиболее вероятным, что это

Среднее значение $\Phi=1,5 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Отметим, что величины Φ , меньшие теоретического значения $\Phi_0=2,8 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ в θ -условиях [7], наблюдались неоднократно. Например, по данным [8], для полициклогексилметакрилата в этилацетате при 21° (вблизи θ -условий) среднее значение $\Phi=1,6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Полученное экспериментальное значение $\Phi=1,5 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ использовано при вычислении усредненной величины сегмента Куна v фракций ПВС в n -октане по данным экстраполяции зависимости $[\eta]/\sqrt{M_w}=f(\sqrt{M_w})$ (рис. 10) к $M_w=0$. Поскольку прямая параллельна оси абсцисс (объемные эффекты отсутствуют), отсекаемый по оси ординат отре-

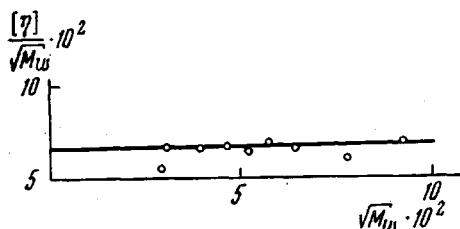


Рис. 10. Зависимость $[\eta]/\sqrt{M_w}$ от $\sqrt{M_w}$

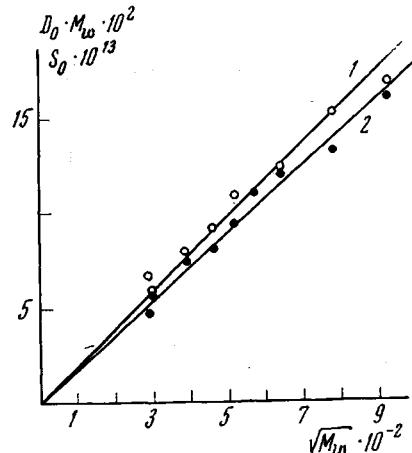


Рис. 11. Зависимость $D_0 M_w$ (1) и S_0 (2) от M_w

зок $k_\theta=6,5 \cdot 10^{-2}$, естественно, совпадает с множителем перед $M_w^{0,5}$ в уравнении (4а). Из соотношения

$$A = \frac{M_0}{\lambda} \left(\frac{k_\theta}{\Phi} \right)^{2/3} \quad (8)$$

получено $A=70,4 \text{ \AA}$ и $v=27,9$.

Эксперименты по изучению коэффициента поступательного трения f макромолекул в растворе позволяют определить размеры макромолекул, если известна величина постоянной P_0 в уравнении

$$f=P_0 \eta_0 (\bar{h}^2)^{1/2} \quad (9)$$

Наиболее непосредственно величина f может быть вычислена на основании диффузионных данных

$$f=\frac{kT}{D_0}, \quad (10)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Зная $(\bar{h}^2)^{1/2}$ для первых двух фракций ПВС, можно рассчитать величину P_0 (таблица), среднее значение которой оказалось равным $P_0 \approx 5,2$, что соответствует теоретическому значению этой величины для непроницаемых гауссовых клубков [9].

Найденное экспериментальное значение $P_0=5,2$ позволило рассчитать по уравнениям (9) и (10) при $\eta_0=0,54$ спута величины $(\bar{h}_D^2)^{1/2}$ фракций 3—9, а с помощью соотношений (5 и 6) — определить значения сегмента Куна этих фракций, считая их размеры невозмущенными в соответствии с уравнением (4в). Среднее по фракциям 3—8 значение $A=64 \text{ \AA}$, $v=25,4$.

При отсутствии объемных эффектов величины сегмента Куна и гидродинамического диаметра d цепи могут быть найдены путем построения [10] зависимостей $D_0 M_w = f(\sqrt{M_w})$ и $S_0 = f(\sqrt{M_w})$, наклон которых равен

$$\frac{1,843}{3\pi} \frac{kT}{\eta_0} \left(\frac{M_w}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} A^{-\frac{1}{2}} \quad \text{и} \quad \frac{1,843}{3\pi N_A} \frac{1-\bar{v}\rho}{\eta_0} \left(\frac{M_w}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} A^{-\frac{1}{2}},$$

где N_A — число Авогадро. Очевидно, в данном случае эти построения являются независимыми друг от друга, поскольку используют молекулярный вес M_w , определенный из измерений светорассеяния, независимых от измерений S_0 и D_0 .

Указанные зависимости $D_0 M_w = f(\sqrt{M_w})$ и $S_0 = f(\sqrt{M_w})$ для системы ПВС — *n*-октан (рис. 11) имеют наклоны $1,95 \cdot 10^{-4}$ и $1,80 \cdot 10^{-15}$, чему соответствуют значения $A_D = 68 \text{ \AA}$, $v_D = 27$ и $A_s = 75 \text{ \AA}$, $v_s = 29,8$. Обе прямые идут в начало координат, чему соответствует $A/d = 4,19$. Следовательно, $d_D = 16$ и $d_s = 18 \text{ \AA}$. Средние значения по этим двум построениям таковы: $A = 71 \text{ \AA}$, $v = 28$, $d \approx 17 \text{ \AA}$.

Существенным в этих расчетах является использование экспериментальных значений Φ и P_0 для системы ПВС — *n*-октан. Возможность появления погрешностей при использовании теоретических значений Φ и P_0 отмечалась и ранее [11]. Так, в данном случае использование теоретического значения $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ привело бы к существенно заниженному значению жесткости ПВС.

Гидродинамический параметр $A_0 = \eta_0 T^{-1} D_0 (M_w [\eta])^{\frac{1}{2}}$, рассчитанный по экспериментальным цифрам D_0 , $[\eta]$ и M_w для системы ПВС — *n*-октан (таблица), имеет среднее значение $A_0 = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$, которое заметно меньше, чем теоретическое значение этой величины $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ для непротекаемых гауссовых клубков в θ -условиях. В этом выражается пониженное значение константы Флори Φ для системы ПВС — *n*-октан, поскольку при упомянутых предположениях [3] $A_0 = kP^{-1}\Phi^{\frac{1}{2}} = 3,1 \cdot 10^{-10}$, если использовать экспериментально полученные значения Φ и P_0 .

Приведенные данные о длине сегмента Куна показывают, что равновесная жесткость макромолекул ПВС значительно превосходит таковую для гибкоцепных полимеров типа полистирола. Очевидно, увеличение жесткости винильной цепи в случае ПВС обусловлено взаимодействием достаточно длинных боковых групп, включающих в алкильную часть 17 углеродных атомов. При этом ориентационный ближний порядок в расположении боковых цепей [12] ведет к повышению скелетной жесткости основной цепи ПВС в растворе, а также облегчает кристаллизацию полимера в массе [1, 2]. Наличием длинных боковых радикалов обусловлено и большое значение эффективного гидродинамического диаметра макромолекул ПВС в растворе.

По строению мономерное звено ПВС близко к звену полицетилвинилового эфира, для которого в гентане в интервале молекулярных весов $M = (3-30) \cdot 10^3$ найдено $A = 62-66 \text{ \AA}$, $v = 25-26$ [13].

Полезно сравнить жесткость ПВС и других полимеров винилового ряда, исследованных ранее. Так, у поливинилацетата (ПВА) $A = 17,4 \text{ \AA}$, $v = 6,9$ [14, 15], а у поливиниллаурата (ПВЛ) — $A = 40 \text{ \AA}$, $v = 16$ [16]. Эти цифры наглядно характеризуют рост равновесной жесткости основной цепи с увеличением числа n углеродных атомов в алкильной группе бокового радикала ($n=1$ у ПВА, 11 у ПВЛ и 17 у ПВС). Аналогичный рост наблюдается также в ряду эфиров полиметакриловой [12] и полиакриловой [17] кислот.

Перейдем к обсуждению данных о двойном лучепреломлении в потоке растворов ПВС. Зависимость константы Максвелла от молекулярного веса (рис. 12) напоминает аналогичные зависимости для других полимеров [3, 18]. Значение $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ растет с увеличением молекулярного веса,

достигая своего предельного значения, равного $-10,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$. Очевидно, что оптические свойства молекул ПВС высокомолекулярных фракций ($M_w > 10^5$) соответствуют модели гауссовых цепей, для которых справедливо [19]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT}{4\pi} \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \quad (11)$$

Отсюда значение собственной анизотропии статистического сегмента ПВС $\alpha_1 - \alpha_2 = -130 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, а разность поляризуемостей мономерного звена, соответственно, вдоль и перпендикулярно цепи: $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) / v = -4,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

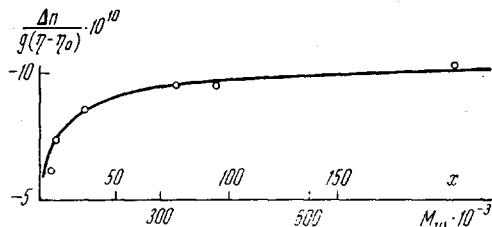


Рис. 12. Зависимость константы Максвелла $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ от молекулярного веса и параметра $x = 2M/M_0S$

При уменьшении молекулярного веса наблюдается уменьшение значения $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$. Это свидетельствует о том, что низкомолекулярные фракции проявляют свойства негауссовых цепей. Большое значение молекулярного веса, при котором величина $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ достигает насыщения, говорит о повышенной жесткости молекулярных цепей ПВС, подтверждая тем самым результаты исследования гидродинамических свойств.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Н. Цветкова за полезное обсуждение результатов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 140, 1970.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. В. Е. Эскин, Ж. техн. физики, 28, 1459, 1958.
5. T. Svedberg, K. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
6. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1964.
7. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
8. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., 3, 1800, 1961.
9. M. Kigata, H. Jamakava, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
10. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
11. Э. Н. Захарова, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., А13, 1870, 1971.
12. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штениникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
13. П. Н. Лавренко, Диссертация, 1970.
14. A. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
15. M. Matsumoto, J. Ohyanagi, J. Polymer Sci., 50, 253, 1961.
16. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Д. Харди, К. Нитрай, Высокомолек. соед., Б13, 426, 1971.
17. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А13, 2226, 1971.
18. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
19. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.