ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1973
Том (А) XV № 8

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков

Прививкой на искусственно приготовленную полидисперсную основу и последующим фракционированием получен гомологический ряд привитого сополимера метилметакрилата со стиролом в широкой области контурной длины. Приведенное двойное лучепреломление с ростом длины молекул сначала возрастает линейно (меняя знак), что отвечает предсказаниям теории двойного лучепреломления в потоке в растворах коротких цепных молекул конечной толщины, а затем достигает насыщения. Оценки отношения персистентной длины молекулы к ее толщине, следующие из результатов оптических и гидродинамических исследований, хорошо согласуются между собой.

Оптические и гидродинамические свойства полужестких цепных молекул, к которым относятся и привитые сополимеры [1, 2], могут быть описаны с использованием червеобразной модели [3].

В этом случае молекула рассматривается как пространственная нить постоянной кривизны. Гибкость такой персистентной нити измеряется расстоянием a (персистентная длина), на которое распространяется вдоль по цепи корреляция в ориентации последовательных звеньев [4].

Для бесконечно тонкой персистентной нити теория позволяет проследить за изменением расстояния между ее концами h [4], асимметрии ее формы p [5] и оптической анизотропии $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})$ [6] при возрастании контурной длины нити L от самых малых ее значений до сколь угодно больших.

Однако реальная молекулярная цепь, описываемая червеобразной моделью, характеризуется не только контурной длиной, но и конечным поперечником (диаметром d). Это обстоятельство сказывается в особенности на свойствах коротких цепных молекул.

Так, начальный наклон кривых зависимости приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ ($[n]$ – характеристическое двойное лучепреломление раствора) от параметра $x = L/a$ уменьшается в несколько раз [7] при переходе от бесконечно тонкой нити ($a/d > 10$) к «толстым» молекулам ($a/d \approx 1$). Этот результат необходимо учитывать при определении a и оптической анизотропии единицы длины β макромолекулярной цепи по экспериментальной зависимости динамического двойного лучепреломления Δn от молекулярного веса. Особенно существенная разница должна проявляться в случае цепных молекул с массивными цепными боковыми группами, и в первую очередь для привитых сополимеров.

Другим интересным следствием учета конечности поперечника молекулярных цепей является предсказание [7] перемены знака двойного лучепреломления в области весьма малых x. У гребнеобразных молекул

привитых сополимеров перемены знака можно ожидать в области молекулярных весов, значительно бо́льших молекулярного веса мономера.

В данной работе изучено Δn растворов гомологического ряда привитых сополимеров метилметакрилата (ММА) со стиролом в широкой области изменения длины основной цепи.

Исследуемые образцы и используемая методика

Для получения необходимого набора привитых сополимеров было приготовлено девять образцов ПММА. Образцы получали радикальной полимеризацией в блоке при различном содержании перекиси бензоила и последующим фракционированием дробным осаждением в системе бензол — метанол. Для дальнейшего были отобраны девять фракций, молекулярные веса которых по измерениям характеристической вязкости в бензоле [8] изменялись от $5 \cdot 10^3$ до $1300 \cdot 10^3$.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций привитых сополимеров

Фракция, №	$\frac{dn}{dc} \cdot 10^3$	y	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n} - 1$	$[\eta]$, *дл/г*
A 1	—	0,849	1,38	22,0	1960	0,25	0,74
2	—1,15	0,864	1,51	17,6	1430	0,13	0,63
3	—0,76	0,869	2,03	12,8	775	0,20	0,42
4	0,54	0,880	3,18	8,3	321	0,13	0,245
5	1,18	0,887	4,48	6,1	168	0,13	0,185
6	2,38	0,900	6,00	4,05	83,5	0,16	0,15
7	2,63	0,902	7,13	3,3	57,5	0,20	0,145
8	3,52	0,913	7,64	2,95	47,7	—	0,14
9	4,28	0,919	7,71	2,35	37,7	—	0,12
10	4,15	0,918	8,80	1,9	26,0	—	0,11
B 1	—1,32	0,863	1,53	16,0	1310	—	0,75
2	3,80	0,913	2,98	9,3	390	—	0,205
3	4,31	0,919	3,98	7,25	228	—	0,15
4	4,94	0,926	5,57	4,75	107	—	0,13
5	5,05	0,927	6,50	3,95	76	—	0,125
6	5,10	0,927	11,0	1,85	21	—	0,12

Были приготовлены две смеси: одна состояла из первых шести фракций, другая — из пяти последних, причем фракции брали равными по весу. Эти весьма полидисперсные образцы ПММА были взяты в качестве основных цепей для прививки к ним полистирола.

Прививку проводили взаимодействием ПММА с полистириллитием при избыточном содержании последнего в среде толуола [9].

В обоих опытах стремились получить одинаковым содержание полистирола в сополимере и молекулярный вес прививаемых цепей.

Продукты реакции были расфракционированы дробным осаждением. Растворителем служила смесь бензол — хлорбензол (1 : 1), осадителем — петролейный эфир. Указанная система производит разделение главным образом по молекулярному весу ПММА.

Δn изучали [10] в приборе с внутренним ротором длиною по ходу луча 3 *см* и с зазором шириною 0,24 *мм* в диапазоне градиентов скорости g 100—3200 $сек^{-1}$. Для определения величины Δn применяли эллиптический слюдяной компенсатор с разностью хода $2{,}24 \cdot 10^{-6}$ *см*. Поскольку все изученные сополимеры содержали ~90% полистирола, в качестве растворителя был использован бромоформ, показатель преломления n_0 которого незначительно отличается от показателя преломления сополимеров, что исключало эффекты формы [10].

Относительные вязкости измерены в вискозиметре Оствальда.

Весовая доля привитого полистирола y во фракциях определена по инкрементам показателя преломления растворов в бромоформе [11] с использованием поляризационного диффузометра [12]. Высокая чувствительность определения состава обусловлена [2] малостью инкремента показателя преломления растворов при сравнительно большой их концентрации c (0,75—1,5 *г/дл*).

Коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S измеряли в растворах в бутилацетате с применением поляризационно-интерферометрической опти-

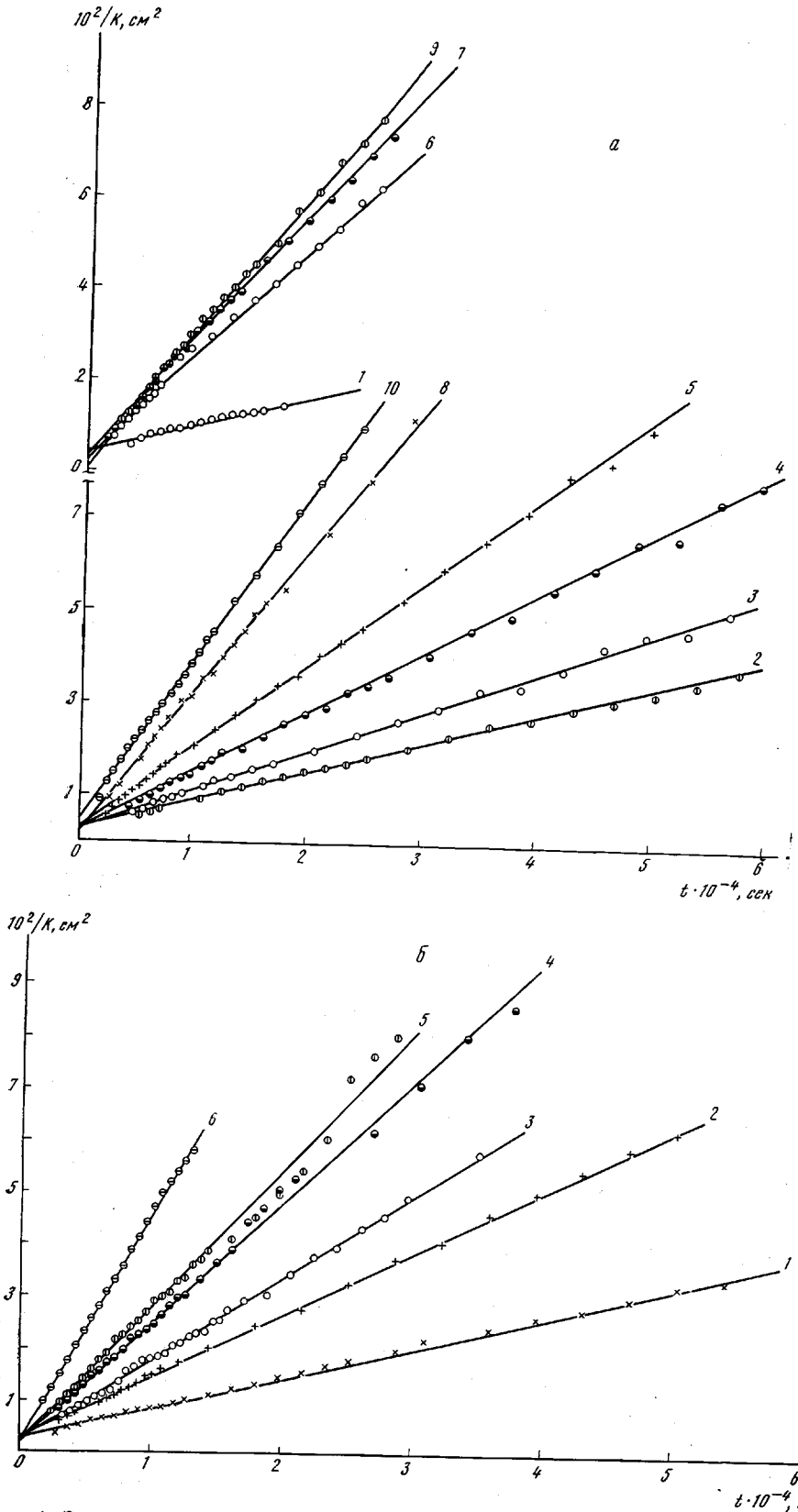

Рис. 1. Зависимость величины $1/K = 4Dt$ от времени диффузии t для фракций образцов А (*а*) и В (*б*) в бутилацетате. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у прямых — номера фракций

ки [10]. Величины D определяли на диффузометре с длиною кюветы по ходу луча 3 *см*. Концентрация растворов при определении D была равна 0,036 *г/дл*, что в условиях, близких [13] к θ-условиям, позволило пренебречь концентрационной зависимостью D и считать, что $D = D_0$.

Седиментацию изучали на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1.

Скорость вращения ротора составляла 45 000 *об/мин*. Все измерения проводили при 21°.

Результаты и их обсуждение

Величины dn/dc при длине волны $4{,}9 \cdot 10^{-5}$ *см* для гомополимеров полистирола и ПММА равны 0,0123 и 0,0866 *см*^{3}*/г* соответственно. Величины y, вычисленные в предположении аддитивности инкрементов показателя преломления, приведены в табл. 1.

Коэффициенты поступательной диффузии вычислены из интерференционных кривых методом площадей и максимальных ординат [12]. Значения D_0, полученные из наклона прямых (рис. 1), представлены в табл. 1.

На рис. 2 приведены зависимости логарифма положения седиментационной границы $\Delta \lg Z$ от времени центрифугирования t для ряда фракций образца А при $c \approx 0{,}07$ *г/дл*. Для всех фракций эти зависимости оказались линейными, что исключает необходимость учета влияния радиального разбавления и гидростатического давления. Из наклона полученных прямых были вычислены значения $S = \frac{1}{\omega^2}\frac{d\ln Z}{dt}$ (ω – угловая скорость вращения ротора).

Для первых двух фракций обоих образцов были измерены концентрационные зависимости коэффициентов седиментации. Для вычисления S_0, отвечающего условиям бесконечного разбавления, использовали выражение

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + K_S c) = \frac{1}{S_0}(1 + \gamma[\eta]c), \qquad (1)$$

где K_S и γ – параметры, определяемые из эксперимента.

Вязкость в бутилацетате была измерена только для фракции 3 образца А ($[\eta] = 0{,}33$) и для фракции 1 образца В ($[\eta] = 0{,}55$). В остальных случаях принимали, что $[\eta]_{\text{бутилацетат}} = 0{,}72\ [\eta]_{\text{бромоформ}}$. Среднее значение параметра $\gamma = 2{,}8$ находится в хорошем согласии с литературными данными [14].

Концентрационная зависимость S оказалась незначительной: для самой высокомолекулярной фракции $K_S = 1{,}75$. Этот факт является дополнительным подтверждением сделанного ранее вывода [13, 15] о малой чувствительности размеров привитых сополимеров к качеству растворителя.

Значения S_0 и M_{SD}, приведенные в табл. 1, рассчитаны по формуле Сведберга при среднем значении удельного парциального объема $\bar{v}$ для образца А, равном 0,913, и для образца В – 0,917 *см*^{3}*/г*, полученного аддитивным сложением данных для гомополимеров [2], причем принято среднее значение $\bar{y} = 0{,}889$ и 0,912 для А и В соответственно.

Молекулярный вес прививаемых цепей полистирола M_B^0, определенный Гармоновой на газовом осмометре, оказался совпадающим в обоих опытах и равным 2200. По значениям характеристических вязкостей в бензоле, равным 0,063 и 0,059, для полистиролов, прививавшихся к образцам А и В соответственно, получили [16] $M_B^0 = 2500$ и 2300. Измерения D в бутилацетате дали $18{,}3 \cdot 10^{-7}$ и $20{,}9 \cdot 10^{-7}$ соответственно, что согласно [17] приводит к значениям $M_B^0 = 3400$ и 2600.

Для характеристики полидисперсности фракций был использован метод эквивалентных гауссовых распределений в применении к поляризацион-

ному интерферометру [18], причем учет диффузии произведен по измеренным независимо значениям D_0. Коэффициенты неоднородности по массе $M_w / M_n - 1$ приведены в табл. 1.

Изученные фракции достаточно однородны как по молекулярному весу, так и по составу [19], что позволяет рассчитывать молекулярные веса основной цепи M_A и всего привитого полистирола M_B по M_{SD} и y

$$M_A = M_{SD}(1-y), \qquad M_B = M_{SD}y \tag{2}$$

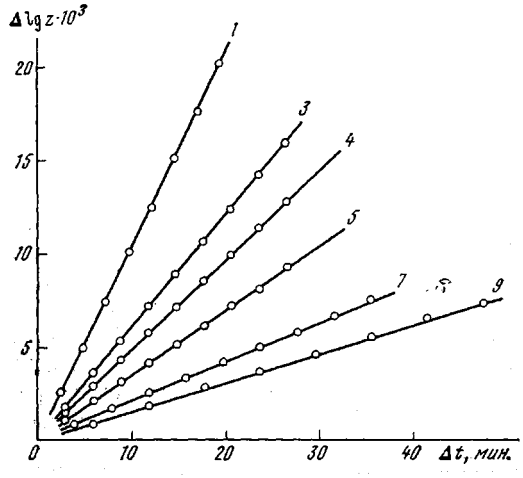

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta \lg Z$ от времени седиментации t для некоторых фракций образца А в бутилацетате

Число привитых цепей на одну макромолекулу (табл. 2) $m = M_B / M_B^0$ следует учитывать при вычислении L макромолекул сополимера. Согласно схеме реакции [9] каждая привитая цепь замещает метоксильную группу мономерного звена ПММА. Поэтому

$$L = \frac{M_A + 31m}{100}\lambda, \tag{3}$$

где $\lambda = 2{,}52$ Å – длина мономерного звена в направлении L (табл. 2). Величины L указывают на возможность уменьшения молекулярного веса макромолекул ПММА в процессе прививки на смесь высокомолекулярных фракций.

На рис. 3 представлены результаты измерений зависимости Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя. Точки, относящиеся к разным концентрациям растворов каждой из фракций, располагаются около прямой линии, наклон которой равен отношению характеристических величин [n] и [η] (табл. 1, 2).

Таблица 2

Характеристика строения и оптических свойств макромолекул фракций привитых сополимеров

Фракция, №	L, Å	$M_L^* \cdot 10^{-10}$	m	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$x = L/a$
А 1	8050	2,44	740	46	196,5
2	5400	2,65	548	47,5	131,8
3	2810	2,76	301	44	68,6
4	1070	3,00	127	27,5	26,1
5	530	3,17	66	13	12,9
6	238	3,51	35	0,3	5,8
7	162	3,55	23	–4,2	4,0
8	120	3,97	19	–5,9	2,9
9	90	4,19	16	–6,5	2,2
10	62	4,19	11	–4,0	1,5
В 1	4920	2,66	503	72	120,0
2	983	3,97	158	68,5	24,0
3	534	4,27	93	37	13,0
4	232	4,56	44	8,0	5,7
5	167	4,56	31	–3,3	4,1
6	46	4,56	9	–1,0	1,1

* M_L – значения среднего молекулярного веса единицы длины ($M_L = M_{SD}/L$).

Гидродинамические свойства. Применение теории поступательного [20] и вращательного [21] трения червеобразных цепей предполагает в гомологическом ряду постоянство массы на единицу длины M_L. В исследованных фракциях имеется некоторое различие M_L, вызванное изменением состава y. Чтобы нивелировать это различие, можно преобразовать соответствующие зависимости к виду

$$D_0 L = \frac{1{,}843kT}{3\pi\eta_0\sqrt{2a}} L^{1/2} + \frac{kT}{3\pi\eta_0}\left(\ln\frac{2a}{d} - 1{,}431\right) \qquad (4)$$

$$\frac{L}{M_L[\eta]} = \frac{1}{\Phi(2a)^{3/2}} L^{1/2} + \frac{0{,}926}{\Phi(2a)}\left(\ln\frac{2a}{d} - 1{,}431\right), \qquad (5)$$

где Φ — константа Флори, k — постоянная Больцмана, T — температура.

В этих уравнениях ни наклон прямой, ни отрезок, отсекаемый на оси ординат, не зависят от M_L (состава), они позволяют определить величины a и d в предположении об их постоянстве по фракциям.

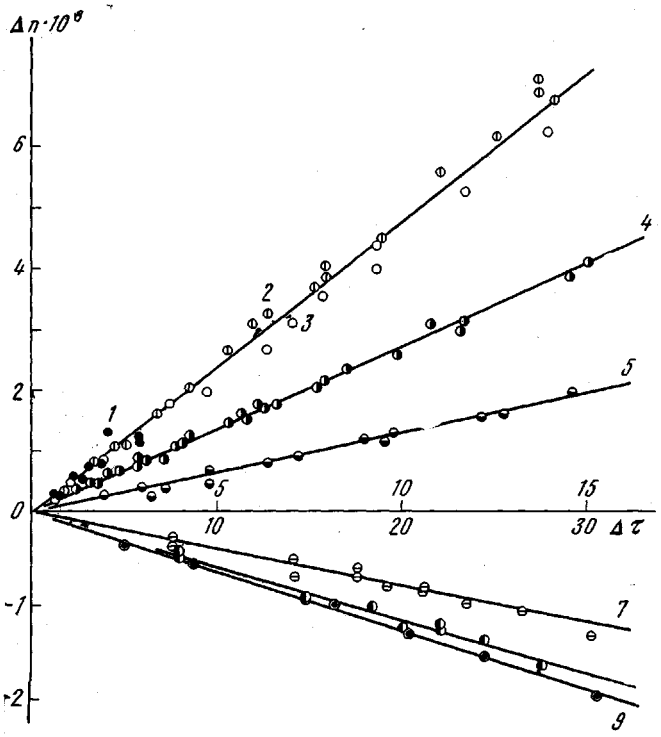

Рис. 3. Зависимость Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для некоторых фракций образца А в бромоформе

Из рис. 4, 5 видно, что точки, относящиеся к фракциям, полученным в обоих опытах, образуют единую прямую. Отметим, что на рис. 4 на прямую ложатся также и точки, лежащие в области $x < 4{,}4$, хотя теория [20] предполагает здесь отклонение от линейности.

Из данных по поступательной диффузии (седиментации) получаем $a = (41 \pm 2)$ Å, $a/d = (0{,}9 \pm 0{,}2)$. Результаты измерений вязкости дают $a = (41 \pm 2)$ Å, $a/d = 1{,}0 \pm 0{,}2$. Следовательно, можно принять, что равновесная жесткость цепей, являющихся основой привитых сополимеров, может быть оценена, в среднем, персистентной длиной $a = 41$ Å, что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте Куна $s = 2a/\lambda = 32$; $d = (40 \pm 10)$ Å.

На рис. 6 и 7 по данным табл. 1 построены в двойном логарифмическом масштабе зависимости S_0, D_0 и $[\eta]$ от молекулярного веса. Для седимен-

тации и диффузии в бутилацетате полученные зависимости отвечают уравнениям

$$D_0 = 1{,}07 \cdot 10^{-4}\, M^{-b} \qquad (6)$$

$$S_0 = 0{,}87 \cdot 10^{-15}\, M^{1-b}, \qquad (7)$$

где $b = 0{,}46$.

Точки, отвечающие результатам измерения характеристической вязкости в бромоформе, лишь весьма условно можно отнести к одной прямой линии, уравнение которой (по методу наименьших квадратов)

$$[\eta] = 0{,}18\, M^{0{,}39} \qquad (8)$$

Скорее это кривая, касательная к которой монотонно возрастает с увеличением молекулярного веса.

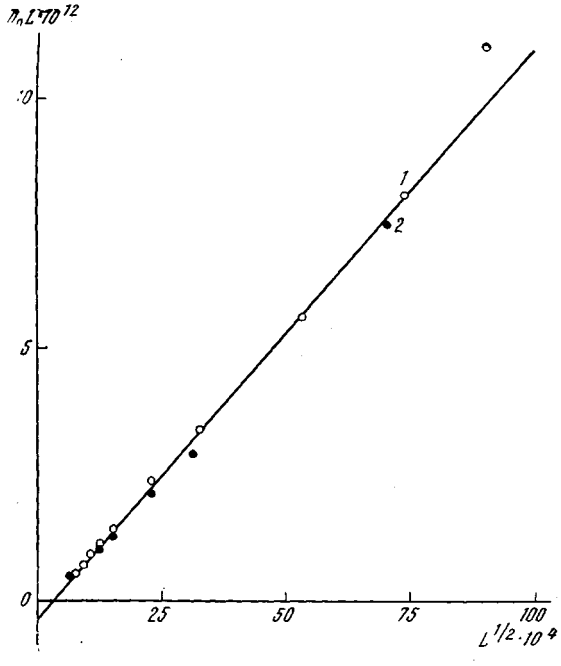

Рис. 4

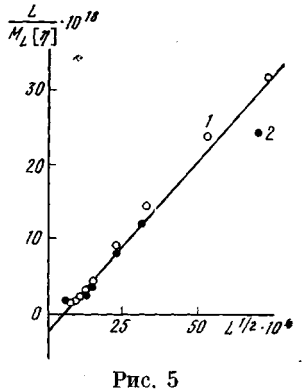

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $D_0 L$ от $L^{1/2}$ для фракций образцов А (*1*) и В (*2*) в бутилацетате

Рис. 5. Зависимость $L / M_L\,[\eta]$ от $L^{1/2}$ для фракций образцов А (*1*) и В (*2*) в бромоформе

Малое значение экспонент в уравнениях (6), (8) означает непротекаемость макромолекул, что для жестких цепей может иметь место только в случае их большой толщины (диаметр и персистентная длина — величины одного порядка).

Динамооптические свойства. Теория оптической анизотропии персистентной цепи показывает, что разность поляризуемостей $(\gamma_\parallel - \gamma_\perp)$ полужесткой молекулы в направлениях, параллельном h и перпендикулярном ему, следующим образом возрастает с увеличением параметра x [5, 6]:

$$(\gamma_\parallel - \gamma_\perp) = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\left(1 - e^{-\frac{5}{6}x}\right) = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\, Z(x), \qquad (9)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2) = 2a\beta$ — оптическая анизотропия статистического сегмента.

Однако экспериментально определяется не оптическая анизотропия молекул, а приведенное двойное лучепреломление их растворов $[n]/[\eta]$ (рис. 8).

Впервые для привитых сополимеров получена полная кривая $[n]/[\eta]$ от x, включающая в себя как начальный участок (когда $[n]/[\eta]$ растет пропорционально x), так и область насыщения, в которой макромолекулы представляют собой гауссовы цепочки.

Формулы, связывающие двойное лучепреломление с оптической анизотропией молекул, были получены на основании представления о конформации макромолекул.

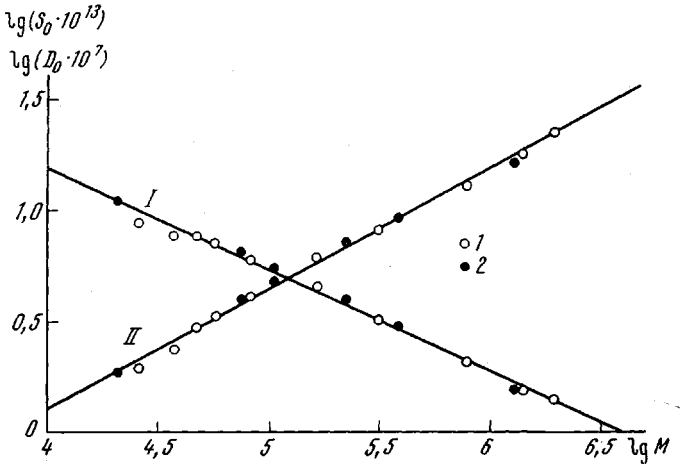

Рис. 6. Зависимость $\lg S_0(I)$ и $\lg D_0(II)$ от $\lg M$ для фракций образцов А (*1*) и В (*2*) в бутилацетате

В гауссовой области макромолекулярные цепочки (независимо от степени их гибкости) образуют статистически свернутые клубки. В этом случае Δn носит ориентационно-деформационный характер. Согласно Куну [22], оно следующим образом связано с величиной $(\alpha_1 - \alpha_2)$:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{5}{3}(\gamma_\parallel - \gamma_\perp) = \frac{n_0}{(n_0^2+2)^2}\frac{45kT}{4\pi}\frac{[\eta]}{[\eta]} \qquad (10)$$

Принимая значения $[\eta]/[\eta]$ равными $46\cdot10^{-10}$ и $72\cdot10^{-10}$ для образцов А и В соответственно, получим $(\alpha_1 - \alpha_2)\cdot10^{25} = 520$ и 800 $см^3$.

Эти величины могут быть использованы для определения конформации привитых цепей полистирола. Теория [1] оптической анизотропии гребнеобразной цепной молекулы приводит к выражению

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = s_A[(a_\parallel - a_\perp)_A - \{y(a_\parallel - a_\perp)_B / 12(1-y)\}f(s_B/P_B)], \qquad (11)$$

где $(a_\parallel - a_\perp)_A$ и $(a_\parallel - a_\perp)_B$ – анизотропия мономерного звена основной и боковой цепей; s_B – число мономерных единиц в сегменте Куна боковой цепи, P_B – ее степень полимеризации.

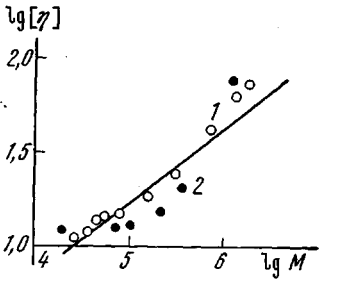

Рис. 7. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для фракций образцов А (*1*) и В (*2*)

Подставляя известные значения $(a_\parallel - a_\perp)_A = -28\cdot10^{-25}$ [23] и $(a_\parallel - a_\perp)_B = 0{,}5\cdot10^{-25}$ $см^3$ [24], получаем $s_B/P_B = 1$. Последний результат означает, что вся привитая цепочка полистирола образует лишь один статистический сегмент, т. е. она имеет конформацию слабо изогнутого стержня. Поскольку длина прививаемого полистирола составляет $L_B = 55$ Å, диаметр макромолекулы привитого полистирола должен находиться в пределах $50\ Å < d < 100\ Å$.

В области малых x двойное лучепреломление в потоке раствора полужестких молекул является эффектом ориентационным. Его изменение с ростом x определяется как возрастанием оптической анизотропии $(\gamma_\parallel - \gamma_\perp)$ (по формуле (9)), так и изменением геометрической асимметрии молекулы $P(x)$, сказывающемся на величине гидродинамического множителя $F(x)$ [25]

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \frac{3}{5}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0}\frac{4\pi}{45kT}(\alpha_1 - \alpha_2)Z(x)F(x) \qquad (12)$$

Зависимость $P(x)$ для гидродинамического эллипсоида, моделирующего ориентируемую потоком «замороженную» цепную молекулу, вычислена в работе [5] для персистентной бесконечно тонкой нити.

Для реальной молекулярной цепи, имеющей конечный поперечник d, в области малых x эта модель становится неадекватной. В этом случае максимально возможную степень асимметрии можно вычислить по уравнению [7]

$$P = (\bar{h}^2)^{1/2}/d = \frac{a}{d}[2(x - 1 + e^{-x})]^{1/2}, \qquad (13)$$

полученному в предположении о неизменности (равенстве d) эффективного поперечника гидродинамически эквивалентного эллипсоида. Соответственно изменяется и множитель $F(x)$ в формуле (12). Зависимость

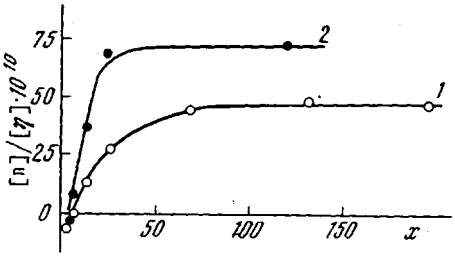

Рис. 8

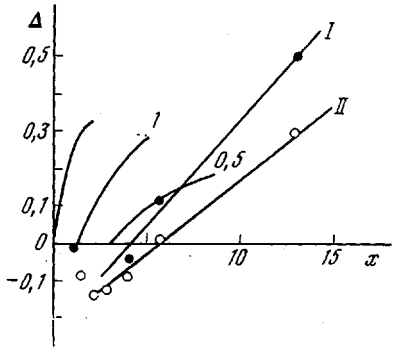

Рис. 9

Рис. 8. Приведенное двойное лучепреломление фракций привитых сополимеров А (*I*) и В (*2*) в бромоформе

Рис. 9. Зависимость величины Δ от параметра x для фракций образцов А (*I*) и В (*II*). Числа у теоретических кривых соответствуют отношениям a/d

$[n]/[\eta]$ от x представляется теперь семейством кривых [7], каждая из которых отвечает определенному значению отношения a/d.

Эти кривые, во-первых, имеют различный начальный наклон и, во-вторых, отсекают на оси абсцисс отрезок x_0, тем больший, чем меньше величина a/d. Последнее обстоятельство означает, что в области значений x_0 (где $P(x_0) = 1$) наблюдаемое двойное лучепреломление должно менять знак, поскольку при $x > x_0$ ось анизотропии совпадает с длинной осью молекулы, а при $x < x_0$ эти оси взаимно ортогональны. Отсюда следует возможность определения a/d по экспериментальной зависимости $[n]/[\eta]$ от x.

На рис. 9 начальный участок экспериментальной кривой приведен совместно с теоретическими кривыми [7] в координатах $\Delta = \dfrac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_{x\to\infty}}$ от x. Поскольку экспериментальная зависимость не совпадает ни с одной из теоретических кривых, для вычисления a/d можно применить два равноправных приема: по точке пресечения прямой с осью абсцисс и по ее начальному наклону.

Полагая в уравнении (13) $P = 1$ и подставляя значения $x_0 = 5{,}8$ и $4{,}2$ для образцов А и В соответственно, получаем $a/d = 0{,}32$ и $0{,}40$.

Производная $\left(\dfrac{d\Delta}{dx}\right)_{P=1}$ равна

$$\left(\frac{d\Delta}{dx}\right)_{P=1} = \frac{6}{25}(1 - e^{-x})\left(1 - e^{-\frac{5}{6}x}\right)\left(\frac{a}{d}\right)^2 \qquad (14)$$

Подставляя в (14) значения x_0, отвечающие соответствующим теоретическим кривым, находим, что наклон экспериментальной зависимости Δ от x совпадает с начальным наклоном теоретической кривой, отвечающей величине $a/d = 0{,}41$ для образца А и $a/d = 0{,}55$ для образца В.

Поскольку оба способа расчета равноправны, полагаем, что значение a/d, найденное на основании измерений Δn, составляет для образца А 0,4, а для образца В 0,5.

Эти результаты хорошо согласуются с величиной $a/d = 1$ из гидродинамических исследований и с оценкой толщины макромолекулы, следующей из данных об оптической анизотропии высокомолекулярных фракций.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
5 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A10**, 943, 1968.
2. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., **A13**, 2011, 1971.
3. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1674, 1969.
4. G. Porod, Monatsh. Chem., **80**, 251, 1949.
5. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 894, 1962.
6. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **165**, 360, 1965.
7. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **192**, 380, 1970.
8. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, **26**, 351, 1954.
9. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **4**, 1366, 1962.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., **A9**, 1435, 1967.
12. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
13. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, J. Polymer Sci., **C16**, 239, 1967.
14. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., **A10**, 1348, 1968.
15. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Вестник ЛГУ, 1969, № 22, 159.
16. D. C. Pepper, J. Polymer Sci., **7**, 347, 1951.
17. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.
18. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962.
19. Y. Gallot, P. Rempp, H. Benoît, Compt. rend., **253**, 989, 1961.
20. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
21. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.
22. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1394, 1943; **28**, 1533, 1945; **29**, 71, 1946.
23. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, **33**, 835, 1959.
24. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, **127**, 840, 1959.
25. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.