

УДК 536.7:541.6:532.77

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

***В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов,  
Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель***

Для решения вопроса о термодинамической природе метастабильности водных растворов поливинилового спирта (ПВС) привлечены два подхода: структурный, роль которого играет метод спектра мутности (определение размеров надмолекулярных частиц (НМЧ) в процессе их изотермического формирования в широком диапазоне температур (20–150°) и концентраций (1–20%) раствора), и термодинамический – определение второго вириального коэффициента  $A_2$  в диапазоне ~20–90°. Характер кинетических кривых мутности  $\tau = \tau(t)$  и размеров  $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(t)$ , а также экстремальная зависимость скорости формирования надмолекулярного порядка от температуры при постоянной концентрации и от концентрации при постоянной температуре указывает на кристаллическую природу НМЧ. Сложная структура надмолекулярной организации (НМО) подразделена на три уровня. К первому отнесена система НМЧ, остающихся в растворе после растворения в данных условиях основной массы полимера. После приготовления раствора формируется второй уровень НМО, степень развития которого зависит от температуры и концентрации раствора. НМЧ, возникшие в растворе при высокой температуре (>80°), при охлаждении раствора агрегируют в анизодиаметрические структуры. Эти агрегаты, очень чувствительные к изменению температуры, определяют третий уровень НМО. Положительное значение  $A_2$  в изученной области температур свидетельствует о стабильности растворов относительно аморфного разделения. Следовательно, природа надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС должна быть связана с нестабильностью системы относительно кристаллического равновесия.

Термодинамическая природа метастабильности водных растворов поливинилового спирта (ПВС) [1, 2] до сих пор вызывает дискуссию. Разными исследователями предложены различные схемы физико-химического состояния системы ПВС – вода, которые противоречат друг другу.

В работах [3, 4] предложена диаграмма состояния аморфного разделения с верхней критической точкой смешения (ВКТС) при ~80°.

В то же время экспериментальные данные об ухудшении термодинамического качества воды, как растворителя, при повышении температуры несовместимы с диаграммой состояния с ВКТС. К таким результатам относятся отрицательные значения энтропийного и энталпийного параметров смешения, рассчитанные из измерений вязкости растворов [5] и набухания сшитых гелей полимера [6], уменьшение второго вириального коэффициента  $A_2$  при повышении температуры [1, 7], отрицательные значения теплот разбавления [8]. Нижняя критическая точка смешения (НКТС) в области ~240° обнаружена в системе ПВС – вода [9]. Кроме того, в литературе имеются указания на возможный кристаллический (паракристаллический) характер надмолекулярных частиц (НМЧ), существующих в водном растворе ПВС [1, 5, 10] и препятствующих, в частности, измерению молекулярного веса полимера методом светорассеяния [1, 5].

Однако идентификация кристаллической фазы даже в концентрированных водных растворах и гелях ПВС методом рентгеноструктурного анализа связана с серьезными ограничениями из-за недостаточной чувствительности методики, обусловленной малой долей паракристаллических участков и их структурным несовершенством [11]. Невозможность генезиса морфологически совершенных кристаллических структур ПВС в водном растворе была объяснена внутренней дифильностью макромолекул, приводящей к свернутым конформациям цепи [12].

Таким образом, характер метастабильности водных растворов ПВС остается, по существу, невыясненным, особенно для разбавленных растворов ПВС. Достижения прогресса в этом вопросе можно было ожидать на пути применения новых методов исследования, позволяющих определить непосредственно в растворе полимера параметры НМЧ (в первую очередь, размеры) в различных физико-химических режимах обработки растворов. Характер изменения параметров НМЧ при контролируемых воздействиях должен дать необходимые сведения о природе и свойствах этих частиц, а следовательно, и о природе метастабильного состояния системы полимер — растворитель в целом. Интересные возможности для изучения структуры НМЧ в растворах полимеров показал метод спектра мутности [13], с помощью которого, в частности, были обнаружены температурно-концентрационные области формирования и разрушения (плавления) НМЧ в водных растворах ПВС [14—18]. Обнаруженные эффекты свидетельствуют о паракристаллической природе НМЧ, формирующихся в водном растворе ПВС. В предыдущих работах [14—18] формирование и разрушение надмолекулярного порядка (НМП) изучали в условиях, когда растворы подвергали определенной термической и, гидродинамической обработке, а измерение параметров НМЧ проводили при комнатной температуре. Для более полного изучения свойств НМП представлялось целесообразным исследовать формирование НМП в изотермических условиях в широкой области температур и концентраций раствора.

Важную, может быть, решающую роль для понимания природы НМП играет непосредственное определение термодинамических параметров системы. Таким параметром может служить, например,  $A_2$  [19]. Литературные данные об  $A_2$  в системе ПВС — вода очень ограничены [1, 7]. Это связано, по-видимому, с трудностью очистки раствора от частиц загрязнений и НМЧ [1, 5], а также с тем обстоятельством, что даже в очищенном до молекулярного состояния растворе со временем вновь возникают НМЧ [1, 17, 18, 20].

Нам удалось преодолеть эти трудности и измерить методом светорассеяния  $A_2$  в водном растворе ПВС в области температур 20—90°.

Таким образом, для решения вопроса о характере метастабильности водных растворов ПВС в данной работе применяли два подхода: изучение свойств НМЧ методом спектра мутности, который в данном случае играет роль структурного метода анализа системы, и определение термодинамического параметра  $A_2$ .

Важно, что определение  $A_2$  методом светорассеяния предусматривает молекулярную степень дисперсности раствора (отсутствие НМЧ), в то же время данные о  $A_2$  позволяют сделать вывод о термодинамической природе НМЧ.

#### Экспериментальная часть \*

Объектом исследования служили два промышленных образца ПВС с характеристиками: ПВС-1:  $[\eta]_{25^\circ}=0,81 \text{ дл/г}$  (в воде), содержание ацетатных групп  $[\text{АГ}]=0,43\%$ ,  $M_w=140\,000$ ,  $M_{sp}=60\,000$ ,  $M_{sv}=72\,000$  [15]; ПВС-2:  $[\eta]_{25^\circ}=0,76 \text{ дл/г}$ ,  $[\text{АГ}]=1,25\%$ ,  $M_w=85\,000$ . НМП характеризовали средним эквивалентным радиусом НМЧ  $\bar{r}_\lambda$  [13—17], а также мутностью раствора  $\tau$  при  $\lambda=540 \text{ нм}$ . Расчет  $\bar{r}_\lambda$  проводили для значения относительного показателя преломления  $m=1,10$ . Определение  $\bar{r}_\lambda$  для крайнего случая  $m=1,15$  (совершенные кристаллиты ПВС) не приводит к существенному изменению результатов из-за малого размера частиц [14].

\* В экспериментальной части принимала участие З. А. Гавrilова.

Наиболее интересные явления формирования и плавления НМП в водных растворах ПВС наблюдали [14–18] в области температур 60–150°, поэтому для изучения формирования НМП в изотермических условиях (измерение спектра мутности при температуре формирования  $T_f$  НМП) разработана и смонтирована специальная аппаратура, позволяющая измерять спектр мутности растворов при температурах, превышающих температуру кипения растворителя.

Растворы готовили термостатированием смеси полимер — вода при 80° в течение 30 мин. при легком покачивании колбы. Такой способ обеспечивает относительно низкий уровень НМП в широком интервале концентраций [15, 17]. Для определения  $A_2$  растворы концентрации  $c \leq 1$  г/дл фильтровали через бактериальный картон марки Original EK (ГДР) и систему мембранных бактериологических фильтров в герметичном боксе марки Б 14-НЖ. Воду деминерализовали на ионообменнике и перегоняли на кварцевой установке. Измерение интенсивности светорассеяния проводили на приборе ФПС-2 в интервале углов 30–135° для синей линии ртути ( $\lambda=435,8$  нм). Для определения температурной зависимости  $A_2$  [ $A_2(T)$ ] раствор данной концентрации нагревали последовательно от ~20 до 90°, измеряя индикатору рассеяния при ряде фиксированных температур. После 90° раствор охлаждали до комнатной температуры и проверяли обратимость интенсивности рассеяния. Затем раствор разбавляли и повторяли процедуру измерения температурной зависимости интенсивности светорассеяния. Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  измеряли для  $\lambda=435,8$  и 546,1 нм (осветитель ОИ-18 с ртутной лампой СВД-120) с точностью до двух — трех единиц третьего знака на рефрактометре ИРФ-23 с усовершенствованной системой термостатирования в интервале 10–80°. Калибровку прибора по светорассеянию проводили по бензолу ( $R_{90^\circ}^B = 48 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup> для  $\lambda=435,8$  нм [21]).  $A_2$  определяли, как обычно [19], из построения зависимости  $Kc/R_{\theta=0}$  от  $c$ , где  $K$  — оптическая постоянная,  $R_{\theta=0}$  — отношение Релея, экстраполированное на  $\theta=0^\circ$ ,  $c$  — концентрация раствора, г/мл. Следует подчеркнуть, что измерения интенсивности светорассеяния необходимо было выполнить в такой короткий промежуток времени, чтобы избежать проявления «ретроградации» раствора (т. е. в течение индукционного периода [18]).

## Результаты и их обсуждение

**Кинетика изотермического формирования НМП.** Процесс изотермического формирования НМП в широком интервале температур и концентраций раствора проходит в две стадии: относительно быстрого, а затем медленного возрастания уровня НМП (рис. 1, 80° и рис. 2, 20°). Скорость формирования НМП характеризовали величиной  $k$  — средним приращением мутности раствора в единицу времени на первой стадии формирования:  $k=\Delta\tau/\tau_0\Delta t$ , где  $\tau_0$  — мутность исходного раствора,  $\Delta t$  — продолжительность первой стадии, часы.

Для сравнения на рис. 1 (кривые 3) представлены результаты экспериментов [17] в условиях, когда систему выдерживали в автоклаве при заданной температуре в течение определенного промежутка времени, затем охлаждали до комнатной температуры, при которой измеряли уровень НМП. Как видно из рис. 1, в этих условиях формируется более развитый НМП, и, по-видимому, структурно более совершенный, что следует из существования ограниченного интервала плавления (рис. 1, 6, кривая 3).

При изотермическом формировании НМП не фиксируется ограниченная область плавления: мутность раствора понижается сразу при  $T>T_f$ . Этот процесс снижения  $\tau$  продолжается постепенно вплоть до 160–170° (рис. 1, 6, кривая 1; рис. 2, 6), выше которых начинают проявляться химические нарушения макромолекулярной цепи ПВС (например, дегидратация [18]). Средний размер НМЧ в процессе плавления может сначала возрастать (рис. 1, 2, кривая 3; рис. 2, 2, кривая 1), а затем уменьшаться (рис. 1, 2, кривая 3). Увеличение  $\bar{r}_\lambda$  объясняется, по-видимому, обогащением системы НМЧ более крупными частицами вследствие плавления мелких, структурно более несовершенных частиц. Затем плавлению подвергается все большее число частиц, и  $\bar{r}_\lambda$  резко уменьшается с дальнейшим повышением температуры. При плавлении НМЧ изотермического формирования эти два эффекта накладываются друг на друга и размер частиц изменяется незначительно (рис. 1, 2, кривая 1 и рис. 2, 6, кривая 1).

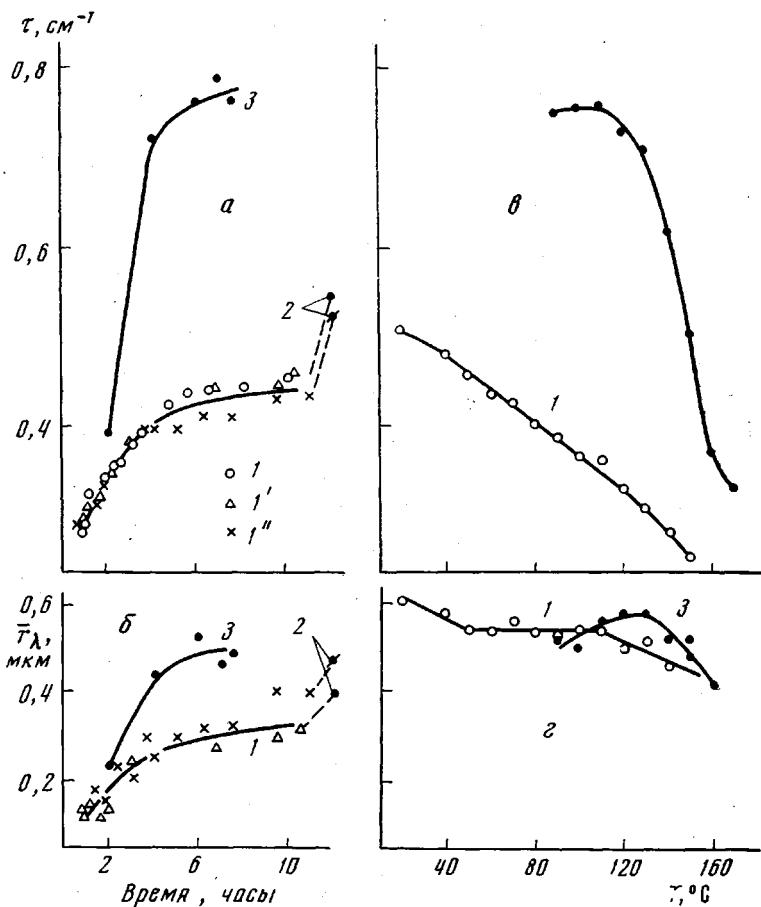


Рис. 1. Кинетика формирования (а, б) и плавления (в, г) НМП в 5%-ных водных растворах ПВС-1:

а, б: 1 —  $T_0 = 87$  (1, 1') и  $80^\circ$  (1'', 2); 3 — независимые опыты; 2 — значения  $\tau$  и  $r_\lambda$  после охлаждения до  $20^\circ$ ; 3 — растворы термостатировали в специальных автоклавах [17]; для измерения  $\tau$  и  $r_\lambda$  раствор охлаждали до комнатной температуры после каждого цикла термостатирования; в, г: 1 — плавление НМП в условиях последовательного повышения температуры (10 мин. при каждой фиксированной температуре); измерения спектра мутности проводили при соответствующей температуре; 3 — плавление НМП в специальных автоклавах [17] в условиях последовательного повышения температуры (30 мин. при каждой фиксированной температуре) с циклами охлаждения до комнатной температуры, при которой измеряли спектр мутности

При повышении температуры может происходить также плавление отдельных паракристаллических участков внутри частиц, что ведет к уменьшению их относительного показателя преломления, а следовательно, и мутности дисперсии.

**Зависимость НМП от концентрации раствора.** Поскольку в водном растворе ПВС обнаруживается иерархия уровней НМО, минимальный НМП, существующий в растворе после его приготовления, мы приняли за первый уровень НМО. Как видно из рис. 3, а, б (кривые 1), этот уровень НМО не зависит от концентрации полимера при  $c > 3\%$ , и его предыстория восходит к фракции наиболее совершенных кристаллитов, существовавших в исходном образце полимера. В области разбавленных растворов ( $< 3\%$ ) минимальный НМП резко уменьшается при понижении концентрации приготавливаемого раствора, и при некоторой характеристической концентрации раствор практически свободен от НМП и является молекулярно-дисперсным [22].

В изотермических условиях формируется второй уровень НМО (рис. 1, 2), степень развития которого зависит от концентрации и температуры формирования.

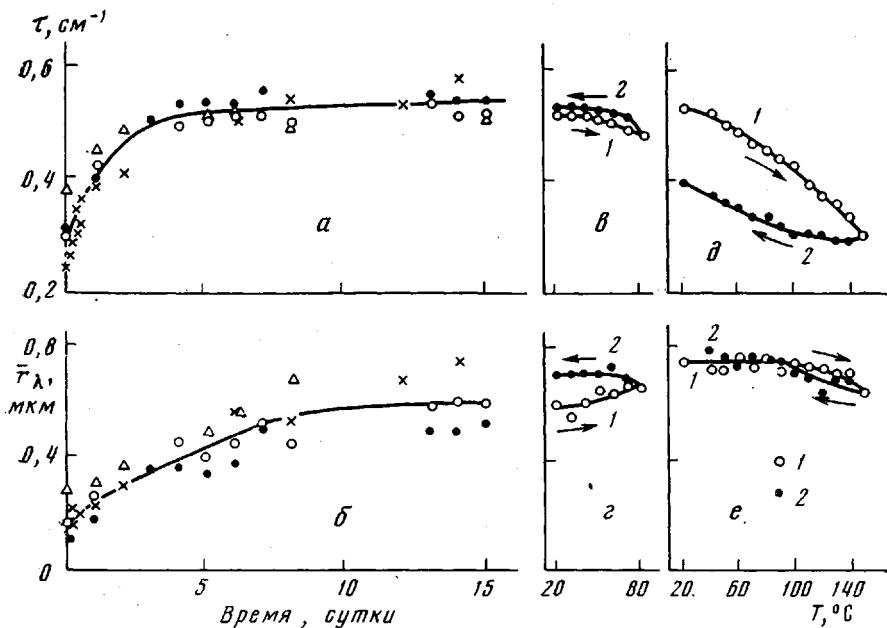


Рис. 2. Кинетика формирования при  $20^\circ$  (а, б) и плавление (в–е) НМП в 5%-ных растворах ПВС-1:

а, б — разные значки на кривых относятся к независимым опытам; в–е — изменение температуры при 10 мин. термостатирования при каждой фиксированной температуре: 1 — нагревание, 2 — охлаждение. Измерения спектра мутности на приборе ФЭК-56 (в, г) и на высокотемпературном фотометре (д, е)

**Температурная зависимость НМП.** На рис. 4 представлены результаты изотермического формирования НМП для 5%-ных растворов ПВС-1 в диапазоне  $20\text{--}150^\circ$ . Прямая 1 рис. 4 определяет первый уровень НМП, а разброс точек характеризует воспроизводимость этого уровня. Температурная зависимость скорости формирования второго уровня НМО (рис. 4, в) имеет экстремальный характер. Для 5%-ных растворов ПВС-1 при  $110^\circ$  наблюдается инверсия хода кинетических кривых  $t = t(t)$ : выше  $110^\circ$  мутность раствора уменьшается в процессе термостатирования, что обусловлено частичным плавлением исходного уровня НМО (рис. 4, а). Средние размеры  $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(t)$  при этом возрастают (рис. 4, б), так как в первую очередь плавятся более мелкие НМЧ.

При охлаждении растворов после изотермического формирования НМП при высоких температурах ( $80^\circ$ ) происходит увеличение размера НМЧ и мутности растворов (рис. 4, а, б, кривые 3). Этот эффект оказывается обратимым с таким малым времнем релаксации, которое не удается зафиксировать с помощью использованной нами аппаратуры. Такая чувствительность мутности раствора (структурной организации НМП) к температуре указывает, по-видимому, на существование лабильного уровня НМО, структурными единицами которого являются агрегаты частиц второго уровня НМО. Эти агрегаты определяют третий уровень НМО.

По всей вероятности, именно с третьим уровнем НМО связаны обнаруженные ранее [16] эффекты сильной градиентной зависимости вязкости водных растворов ПВС, подвергнутых термостатированию при температурах выше  $100^\circ$ . Специальные эксперименты показали, что этот эффект также уменьшается при последующем нагревании растворов и практически исчезает при  $50^\circ$  [23]. Следовательно, НМЧ агрегируют в довольно асимметричные структурные образования.

**Температурная зависимость  $A_2$ .** Абсолютные значения  $dn/dc$  для ПВС-2 несколько меньше, чем приведенные в [1], но температурный

коэффициент  $dn/dc$  совпадает с указанным в работе [1] (рис. 5). Релеевский характер индикатрисы рассеяния сохранялся при всех изученных температурах и концентрациях (рис. 6), поэтому экстраполяция  $R_{\theta \rightarrow 0}$  свелась по существу к усреднению значений  $R_\theta$ . Из рис. 7 видно, что в изученном диапазоне температур  $\bar{M}_w$  остается постоянным, т. е. во время измерений не происходит агрегации макромолекул (ретроградации раствора [17, 18]). В пределах погрешности эксперимента изменение интен-

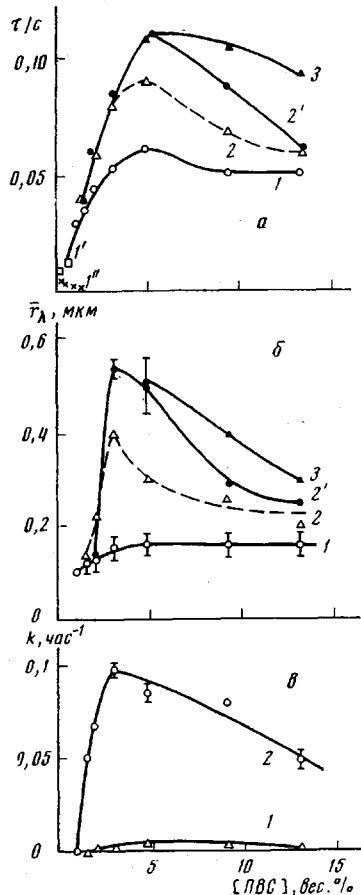


Рис. 3

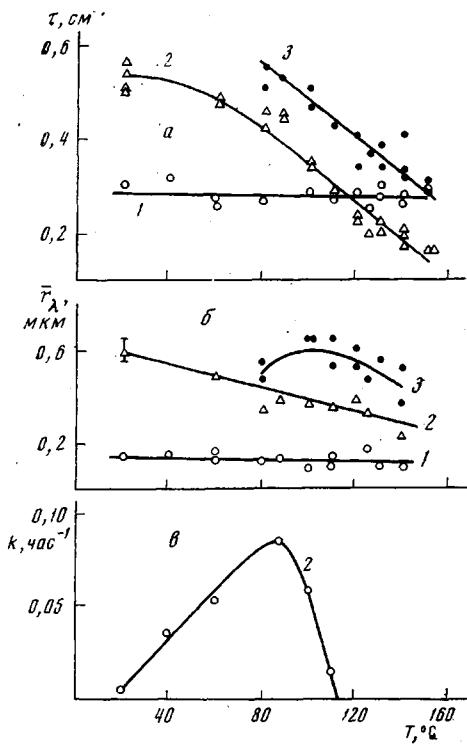


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\tau/c$  (а);  $r_\lambda$  (б) и  $k$  (в) от концентрации ПВС-4:  
а, б: 1 — исходный раствор; 1' — экспериментальные и 1'' — рассчитанные значения  $\tau/c$  [22];  
2 — после первой стадии формирования при  $87^\circ$  и 2' —  $20^\circ$ ; 3 — при  $20^\circ$  после изотермического  
формирования при  $87^\circ$ ; в —  $T_\Phi = 20$  (1) и  $87^\circ$  (2)

Рис. 4. Зависимость  $\tau$  (а);  $r_\lambda$  (б) и  $k$  (в) от  $T_\Phi$  в 5%-ных водных растворах ПВС-1.  
Цифры у кривых — уровень НМП

сивности рассеяния с температурой было обратимым. Значение  $\bar{M}_w = 85\,000$  совпало с  $\bar{M}_w$ , вычисленным из  $[\eta]$  по формуле [1].

Из рис. 8 видно, что в изученной области температур  $A_2$  положителен, что свидетельствует о стабильности системы ПВС — вода относительно аморфного разделения. Тогда надмолекулярному порядку, возникающему в растворе в этой же температурной области, следует приписать кристаллический характер. Это не удивительно, так как ПВС является кристаллизующимся полимером, независимо от того, имеет он регулярное или нерегулярное строение [24].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что формирование НМП в водных растворах ПВС является процессом кристаллизации макромолекул в присутствии низкомолекулярного компонента. На это указывает характер кинетики формирования НМП (две стадии: кристаллизации и пост-кристаллизации). Типичным для явления кристаллизации является экстремальная зависимость скорости формирования НМП от температуры (рис. 4, б).

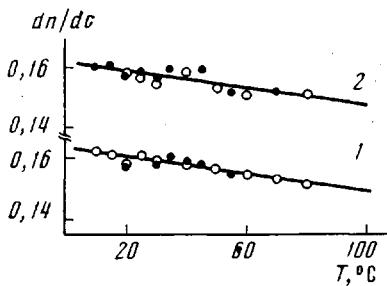


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $dn/dc$  от температуры для  $\lambda=435,8$  (1) и  $546,1$  нм (2). Здесь и на рис. 7 точки – результаты параллельных опытов

Рис. 6. Индикатрисы рассеяния при концентрации раствора ПВС-2  $1,02$  г/дл и температурах  $20$  (1) и  $90^\circ$  (2)

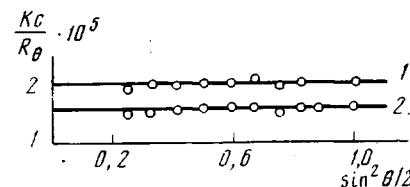


Рис. 6

С этой точки зрения понятна и концентрационная зависимость скорости формирования НМП. При концентрации раствора ниже некоторой пороговой  $c < c_p$  (рис. 3, в) не происходит интенсивного формирования НМП, что связано, вероятно, с тем, что размер НМЧ, присутствующий в растворе, не достигает критической величины. Для процесса формирования НМП

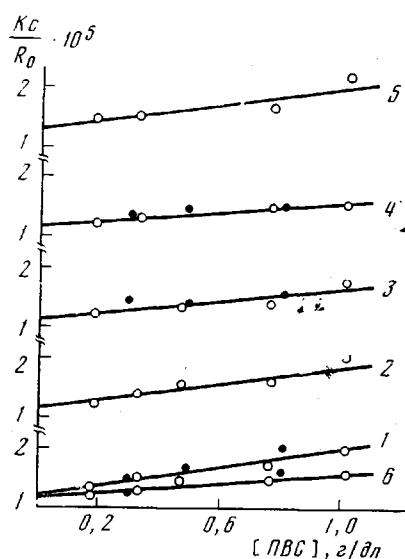


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость  $K/cR_0$  от концентрации ПВС-2 при  $20$  (1, 5);  $40$  (2);  $60$  (3);  $80$  (4) и  $90$  (6); 5 – после охлаждения

Рис. 8. Зависимость  $A_2$  от температуры для водного раствора ПВС-2:  
1 – последовательное нагревание,  
2 – охлаждение, 3 – по данным [1]

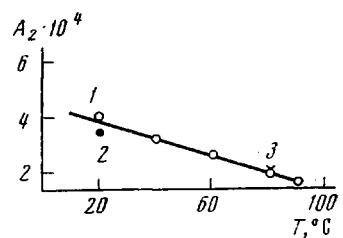


Рис. 8

при  $c < c_p$  требуется индукционный период, продолжительность которого зависит, при прочих равных условиях, от размера имеющихся заготовок [18]. При увеличении концентрации  $c > c_p$  резко возрастает скорость формирования НМП без заметного индукционного периода, что обусловлено увеличением размера НМЧ – структурных заготовок формирования

**НМП** (рис. 3), а также увеличением массы кристаллизующегося материала в единице объема. При дальнейшем возрастании с увеличивающейся вязкостью системы препятствует подвижности макромолекулярных цепей, и скорость формирования уменьшается (рис. 3, в). По этой же причине в концентрированных растворах размеры НМЧ возрастают незначительно (рис. 3, б). Следовательно, микроструктурная неоднородность концентрированных растворов выражена слабее, и в этом отношении они более стабильны во времени, чем растворы средней концентрации. Несовершенство морфологической формы паракристаллитов ПВС из водного раствора (особенно в случае изотермической кристаллизации) отражается в неопределенности интервала плавления этих структур (рис. 1, в, г).

Уменьшение  $A_2$  свидетельствует об ухудшении качества воды как растворителя ПВС при повышении температуры в диапазоне 20–90°, что согласуется с данными [6] об уменьшении степени набухания в воде аморфной сетки ПВС, сшитой химическими связями. Выводы авторов [3, 7] об аморфном разделении водных растворов в области температур 20–80° и об улучшении качества воды как растворителя с повышением температуры, основанные на изучении набухания ПВС в воде и адсорбции водяного пара, связаны, как нам представляется, с неучетом того, что степень набухания и сорбция водяного пара поливиниловым спиртом сильно зависят от степени кристалличности образца [25]. К тому же, как показано в работе [25], при большой относительной влажности даже при комнатной температуре может иметь место частичное плавление кристаллитов, а в [26] установлено, что длительная обработка ПВС водяным паром способствует кристаллизации. Так или иначе, степень кристалличности при выдерживании ПВС в парах воды может изменяться и существенно влиять на сорбцию.

Ограниченнное набухание ПВС в воде и увеличение степени набухания с температурой [3, 4, 26] можно объяснить следующим образом. Известно, что кристаллиты ПВС имеют широкое распределение по величине и степени совершенства. В процессе набухания они играют роль физических сшивок [11], причем часть их плавится при набухании даже при комнатной температуре [27]. При повышении температуры может плавиться все большая часть, т. е. степень сшивки будет уменьшаться, а степень набухания с уменьшением степени сшивки возрастать. Таким образом, увеличение степени набухания ПВС в воде с увеличением температуры, несмотря на ухудшение качества растворителя, можно связать с превалирующим эффектом уменьшения степени сшивки полимера (степени кристалличности) при повышении температуры.

Очевидно также, что строить диаграмму состояния жидкофазного разделения по данным набухания для кристаллизующегося полимера некорректно.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., 53, 130, 1962; 55, 150, 1962.
2. M. Matsumoto, Y. Ohyanagi, J. Polymer Sci., 26, 389, 1957.
3. Г. Н. Кормановская, Проблемы физико-химической механики, Рига, 1967, стр. 81;  
Г. Н. Кормановская, Э. И. Евко, В. В. Чуранов, В. М. Лукъянович, И. И. Влада-  
вец, Коллоидн. ж., 30, 696, 1968.
4. С. И. Meerzon, Е. М. Шахова, Научно-исследоват. труды МТИ, 22, 337, 1969; Е. М.  
Шахова, С. И. Meerzon, Коллоидн. ж., 34, 589, 1972.
5. A. Dieu, J. Polymer Sci., 12, 417, 1954.
6. I. Sakurada, A. Nakajima, K. Shibatani, Makromolek. Chem., 87, 103, 1965.
7. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В.  
Цилипогтина, Высокомолек. соед., A13, 659, 1971.

8. K. Amaya, P. Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 361, 1953.
9. B. M. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Анисеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., B11, 555, 1969.
10. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
11. G. Rehage, Kunststoffe, 53, 605, 1963.
12. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.
13. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962; В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; С. Ю. Щёголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.
14. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
15. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 1277, 1970.
16. Н. К. Колнибоготчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2257, 1970.
17. О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 2192, 1972.
18. В. И. Кленин, О. В. Кленина, Пропессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Саратов, 1971, стр. 37.
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
20. A. Stacey, P. Alexander, Ricerca Sci., 25, 889, 1955.
21. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, «Наука», 1965, стр. 460.
22. В. И. Кленин, Н. В. Узун, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 601, 1973.
23. В. И. Кленин, Н. К. Колнибоготчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 389, 1973.
24. C. W. Bunn, Nature, 161, 929, 1942.
25. A. Takizawa, T. Negishi, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., 6, A-1, 475, 1968.
26. W. I. Priest, J. Polymer Sci., 6, 699, 1951.
27. H. Tadokoro, K. Kozai, S. Sekii, I. Nitta, J. Polymer Sci., 26, 379, 1957.