

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов

Предложен хроматографический метод определения совместимости полимеров путем измерения избыточной свободной энергии, энталпии и энтропии смешения. Метод применен для определения ряда смесей: полистирола с полиизобутиленом и полиэтиленгликольадипинатом, а также ряда олигомерных систем. Для системы полистирол — полиэтиленгликольадипинат исследована совместимость при разных соотношениях компонент в смеси. Показано, что полистирол не смешивается с обоими полимерами в изученном интервале температур. Изменения термодинамических параметров смесей олигомеров подобны таковым для полимерных смесей.

Одним из методов получения полимерных материалов с новыми свойствами является смешение их друг с другом. При этом свойства смеси во многом зависят от того, совместимы ли данные полимеры. Обычно о совместимости судят по изменению термодинамических параметров при образовании смеси. Образование термодинамически устойчивой системы сопровождается убылью свободной энергии системы

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m, \quad \Delta G_m < 0 \quad (1)$$

Условие $\Delta G_m < 0$ выполняется, если $\Delta H_m < 0$, а $T\Delta S_m > 0$, или в случае $\Delta H_m > 0$, но $|\Delta H_m| < |T\Delta S_m|$. Экспериментальные данные [1] показывают, что в некоторых случаях $\Delta H_m < 0$, хотя полимеры не смешиваются. По-видимому, здесь большую роль играет энтропийный член, который и определяет знак изменения ΔG_m при смешении. Обычно при смешении энтропия системы растет. Однако, как отмечается в [2], аморфные полимеры являются сильно ассоциированными жидкостями, причем степень ассоциации растет при смешивании их друг с другом. Это должно приводить к уменьшению энтропии вследствие увеличения степени ближнего порядка (при образовании идеальной смеси полимеров увеличение энтропии было бы незначительно из-за больших размеров макромолекул и, следовательно, малого их числа в единице объема). Действительно, в работе Флори с сотр. [3] показано, что при смешении полиэтилена с полизобутиленом энтропия уменьшается (тепло поглощается, ΔH_m невелико и положительно). Но даже если тепло при смешении выделяется, а тепловой эффект невелик, уменьшение энтропии может привести к $\Delta G_m > 0$ и, следовательно, обусловить взаимную нерастворимость полимеров.

Несмотря на то, что исследованию смесей полимеров посвящено много работ, данных по определению термодинамической устойчивости смесей полимеров очень мало. Это обусловлено тем, что определение изменения избыточной свободной энергии и энтропии при смешении полимеров является крайне трудной экспериментальной задачей [4]. Обычно предполагается, что при смешении двух полимеров с большими молекулярными весами энтропия смешения мала ($\Delta S_m \approx 0$) и тогда $\Delta H_m \approx \Delta G_m$, поэтому, если $\Delta H_m < 0$, считают, что полимеры совместимы, а при $\Delta H_m > 0$ — нет. Однако, как было сказано выше, $\Delta H_m < 0$ не является критерием совместимости, так как большую роль играет и энтропия смешения, связанная с изменением формы макромолекул.

Новые возможности для решения вопроса о совместимости полимеров открываются при применении газовой хроматографии, где в качестве неподвижной фазы служит смесь двух полимеров. Имеются работы, посвященные определению характеристик взаимодействия между индивидуальными жидкостями методом газовой хроматографии. Так, в случае жидких коэффициент распределения сорбата (нерасторовителя для обоих жидкостей) Γ на колонке со смешанной фазой, если считать, что смешанная фаза представляет собой идеальный раствор, связан с коэффициентами распределения на колонке с индивидуальными фазами 1 и 2 соотношением [5, 6]

$$\ln \Gamma = \varphi_1 \ln \Gamma_1 + \varphi_2 \ln \Gamma_2, \quad (2)$$

где φ_1 и φ_2 – объемные доли неподвижных фаз в смеси. Отклонение от этой зависимости могут быть обусловлены избыточной свободной энергией смешения жидкостей. Мольные характеристики удерживания сорбатов на колонках со смешанной фазой непосредственно связаны с термодинамическими функциями смешения [7]

$$\ln v_M = \sum_i x_i \ln v_{M_i} - \frac{\Delta G'_m}{RT}, \quad (3)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в смеси, используемой в качестве неподвижной фазы, $v_{M_i} = v_g^0 M_i$ – характеристика удерживания сорбата в индивидуальном i -ом компоненте (v_g^0 – удельный удерживаемый объем, M_i – молекулярный вес i -го компонента), $\Delta G'_m$ – избыточная свободная энергия смешанной фазы.

Аналогичное уравнение можно написать и для избыточной энталпии смешения

$$\Delta H_m = \sum_i x_i \Delta H_i - \Delta H'_m, \quad (4)$$

где ΔH_m – избыточная энталпия смешения сорбат – смесь, ΔH_i – избыточная энталпия смешения сорбата с i -ым компонентом смеси, x_i – мольная доля i -го компонента, $\Delta H'_m$ – избыточная энталпия смешения полимер – полимер.

Избыточная энтропия смешения при этом рассчитывается по формуле

$$\Delta S'_m = \frac{\Delta H'_m - \Delta G'_m}{T} \quad (5)$$

В данной работе исследовали совместимость ряда олигомеров, представляющих собой смеси простых и сложных, кристаллизующихся и некристаллизующихся олигэфиров, а также полистирола (ПС) с полизтиленгликольадипинатом (ПЭГА) и полизтиленгликолем (ПЭГ). Выбор олигомерных смесей в качестве объектов исследования методом газовой хроматографии удобен тем, что для этих смесей нетрудно подобрать общий растворитель, в котором они смешиваются во всех соотношениях, и определить термодинамические параметры смешения, как $\Delta G'_m$, $\Delta H'_m$ и $\Delta S'_m$. В связи с тем, что многие свойства олигомеров сходны со свойствами высокомолекулярных соединений, можно предположить, что и термодинамические свойства смесей олигомеров в некоторой степени будут сходны с термодинамическими свойствами полимерных смесей.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали смеси олигомеров ПЭГА с $M=2000$ и ППГ с $M=924$, полифуритом (ПФ) с $M=1000$ и ПЭГ с $M=15\ 000$, а также смеси ПФ с ПЭГ и ППГ. Кроме того, исследовали смеси ПС с $M=192\ 000$ с ПЭГА и ПЭГ. Смеси полимеров и олигомеров наносили из раствора в общем растворителе (метиленхлориде) на стеклянные шарни диаметром 0,3–0,5 мм. Сорбатами для олигомеров служил гептан, а для смесей ПС с олигомерами – гептан и толуол, газ-носитель – азот. Использовали две колонки из пережавющей стали диаметром 6 мм и длиной 850 мм каждая. Измерения проводили на хроматографе «Хром-2» с воздушным термостатом и ионизационно-плазменным детектором. Все измерения выполняли с экстраполяцией на нулевое разбавление сорбата.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что смеси кристаллизующихся олигомеров (ПЭГ с ПЭГА, ПЭГ с ПФ, ПЭГА с ПФ) ведут себя по-разному. Так, для смеси ПЭГ с ПЭГА можно предположить образование общей кристаллической решетки, температура плавления которой находится между температурами плавления индивидуальных компонент. Подтверждением этому может, по-видимому, служить, во-первых, одна температура плавления, а во-вторых, степень кристалличности смеси, которая больше, чем степень кристалличности индивидуальных компонент (так, для предварительно прогретой смеси степень кристалличности равна 95%, а для ПЭГА и ПЭГ – 75 и 93% соответственно). Следовательно, в данном случае мы имеем дело не с простым разбавлением компонент, а с образованием общей кристаллической решетки. Зависимость $\lg v_g^0 = f(1/T)$ для этой системы также лежит между зависимостями $\lg v_g^0 = f(1/T)$ для индивидуальных компонент. Таким образом, уже по этим признакам можно считать, что данные олигомеры совместимы, по крайней мере, в измеренном диапазоне температур. Смесь ПЭГА с ПФ (также кристаллизующийся олигомер) не образует общей кристаллической решетки, хотя на первый взгляд олигомеры кажутся совместимыми (нет переходов для индивидуальных). Не образуют общей кристаллической решетки и смеси ПЭГ с ПФ, о чём свидетельствует отсутствие перехода при промежуточной температуре (температура плавления ПЭГ равна 68°, а ПФ – 21°). Однако для этой системы имеется небольшой излом $\lg v_g^0 = f(1/T)$ при

68° (температура плавления чистого ПЭГ). Следовательно, систему можно считать несовместимой, однако, лишь по этому признаку. Две другие системы (ППГ-ПФ и ППГ-ПЭГА) ведут себя как совместимые (нет переходов для индивидуальных компонент). Таким образом, уже простое рассмотрение зависимости $\lg v_g^0 = f(1/T)$ позволяет, правда, лишь качественно, судить о совместимости изученных систем. Однако, как было сказано выше, об образовании термодинамически устойчивой системы можно судить лишь по изменению таких термодинамических параметров, как $\Delta G'_m$, $\Delta H'_m$ и $\Delta S'_m$. Расчет этих параметров, в принципе, можно сделать по уравнениям (3) – (5). Однако в случае олигомеров большого молекулярного веса, а также полимерных неподвижных фаз встречаются некоторые трудности. Дело в том, что избыточная мольная парциальная свободная энергия смешения полимер–растворитель равна

$$\Delta G_m = RT \ln \gamma_1^\infty \quad (6)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273 \cdot R}{v_g^0 p_1 M_2} - \frac{p_1}{RT} (B_{\parallel} - V_1),$$

где v_g^0 — абсолютный удельный удерживаемый объем, равный $V_r \cdot 273/T \cdot g$, V_r — удерживаемый объем, g — вес неподвижной фазы, p_1 и V_1 — давление насыщенного пара и мольный объем сорбата при температуре колонки, B_{\parallel} — второй вириальный коэффициент сорбата, γ_1^∞ — коэффициент активности, M_2 — молекулярный вес неподвижной фазы. В уравнение (7) входит молекулярный вес полимера, что вызывает некоторую неопределенность в расчетах, так как неочевидно, что $\ln \gamma_1^\infty$, характеризующий взаимодействие полимер – растворитель, должен зависеть от молекулярного веса полимера (так как при $M_2 \rightarrow \infty \ln \gamma_1^\infty \rightarrow -\infty$). Известно, что многие свойства полимеров зависят не от величины молекулярного веса, а от величины термодинамического сегмента. Мы предположили, что $\ln \gamma_1^\infty$, характеризующий взаимодействие полимер – растворитель, должен зависеть от величины термодинамического сегмента полимера. Для экспериментального подтверждения этого нами была исследована зависимость v_g^0 от молекулярного веса для олигомеров ПЭГ. Как видно из рис. 2, величина v_g^0 сначала падает с увеличением молекулярного веса, проходит через минимум и, начиная с некоторого молекулярного веса (~3000), равного, вероятно, величине термодинамического сегмента, остается постоянной. Возрастание v_g^0 для этого олигомера при достижении величины термодинамического сегмента можно связать с уменьшением плотности упаковки. Характерно, что независимость v_g^0 от M

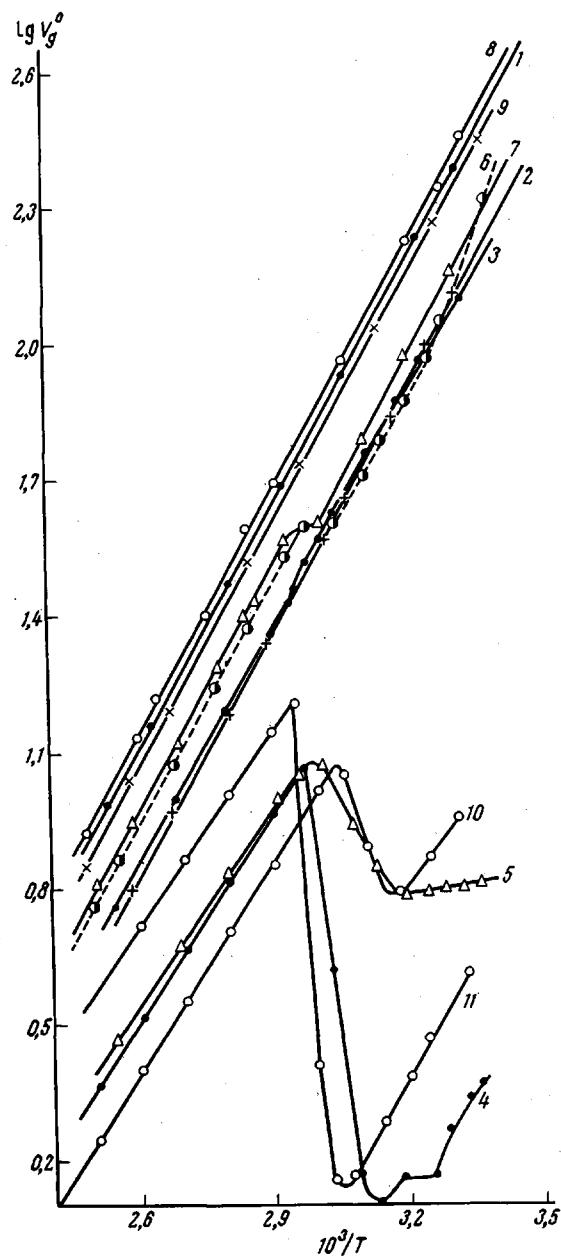


Рис. 1. Зависимость $\lg v_g^0$ от $1/T$ для олигомеров и их смесей:

1 — ППГ – ПФ (весовое соотношение 0,81 : 1); 2 — ПФ – ПЭГА (1 : 0,71); 3 — ППГ – ПЭГА (1 : 0,88); 4 — прогретая и 5 — исходная смесь ПЭГ – ПЭГА (1 : 1); 6 — прогретая и 7 — исходная смесь ПФ – ПЭГ (1 : 0,9); 8 — ППГ; 9 — ПФ; 10 — ПЭГА; 11 — ПЭГ; сорбат — гентан

соответствует перегибу на кривой $T_{\text{пл}} = f(M)$. Установление этого факта позволяет использовать уравнения (3)–(5) для расчета избыточных термодинамических параметров полимерных смесей (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, для системы ППГ – ПФ $\Delta G_m'$ близка к нулю, незначительно изменяясь от малых отрицательных значений при низких температурах к небольшим положительным значениям при повышении температуры. Избыточная энталпия для этой системы (таблица) мала и положительна, т. е. образование смеси сопровождается поглощением тепла. Избыточная энтропия смешения также близка к нулю и слабо увеличивается с понижением температуры, коррек-

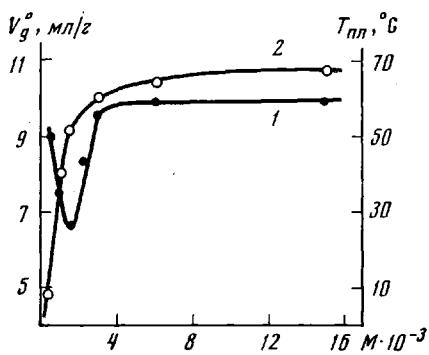


Рис. 2

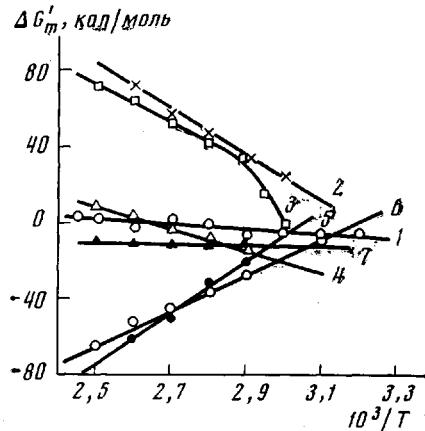


Рис. 3

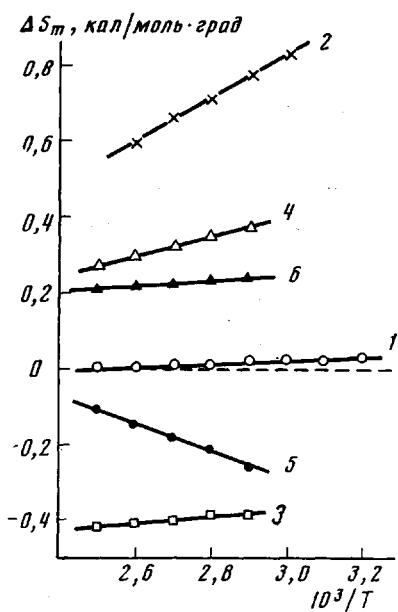


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость v_g^0 (1) и $T_{\text{пл}}$ (2) от молекулярного веса для ПЭГ; сорбат – гептан, 82°

Рис. 3. Зависимость $\Delta G_m'$ от температуры для олигомерных смесей:
1 — ПФ – ППГ; 2 — ПФ – ПЭГА; 3 — ППГ – ПЭГА; 4 — ПЭГ – ППГ (прогретая); 5 — то же из раствора; 6 — ПЭГ – ПФ (из раствора); 7 — та же смесь, прогретая; сорбат – гептан

Рис. 4. Зависимость $\Delta S_m'$ от температуры для олигомерных смесей:

1 — ППГ – ПФ, 2 — ПФ – ПЭГА, 3 — ППГ – ПЭГА, 4 — ПЭГА – ПЭГ, 5 — ПЭГ – ПФ (из раствора); 6 — та же смесь из расплава; сорбат – гептан

лируя с изменением $\Delta G_m'$. Эти данные показывают, что система ПФ – ППГ совместима, причем смесь близка к идеальной.

Данные для смеси ПФ – ПЭГА свидетельствуют об их несовместимости, причем несовместимость увеличивается с повышением температуры ($\Delta G_m'$ положительно и растет с повышением температуры). Образование данной системы сопровождается довольно большим поглощением тепла. Избыточная энтропия смешения положительна и мала, так что $|T\Delta S_m'| < |\Delta H_m'|$ и $\Delta G_m' > 0$, т. е. все же имеет ограниченное смешение. Значительной ассоциации компонент не происходит [2], так как энтропия положительна и отсутствуют переходы на кривой $\lg v_g^0 = f(1/T)$, характерные для индивидуальных компонент (олигомеры кристаллические, а переход для ПЭГА должен обнаруживаться при 53°). Отсутствие перехода при 53°, по-видимому, свидетельствует

о том, что ниже температуры плавления ПЭГА олигомеры совместимы. Об этом свидетельствует и уменьшение $\Delta G_m'$ с понижением температуры (рис. 3).

ПФ и ПЭГ, вероятно, смешиваются ограниченно, так как для этой системы обнаруживается переход при 68° , характерный для чистого ПЭГ. Однако $\Delta G_m'$ отрицательна, и смешение сопровождается выделением тепла. С повышением температуры $\Delta G_m'$ увеличивается по абсолютной величине, свидетельствуя об увеличении совместимости. Избыточная энтропия смешения отрицательна, что, согласно [2], может свидетельствовать об избыточной ассоциации компонент, которая уменьшается с повышением температуры (энтропия по абсолютным значениям уменьшается (рис. 4)).

Кристаллизующиеся олигомеры ПЭГ и ПЭГА совместимы, и, как было сказано выше, по-видимому, образуют общую кристаллическую решетку, $T_{\text{пл}}$ которой промежуточна между $T_{\text{пл}}$ компонент.

Величина $\Delta G_m'$ отрицательна и увеличивается по абсолютной величине с повышением температуры (рис. 3), т. е. улучшается взаимная растворимость олигомеров. Отрицательная избыточная энтропия смешения и очень низкая степень кристалличности системы ($\sim 57\%$) должны свидетельствовать о неполной смешиваемости этих олигомеров при получении смеси из раствора выпариванием растворителя при комнатной температуре. Все же образование смеси сопровождается выделением тепла (таблица). Это подтверждает тот

факт, что теплота смешения не может быть критерием совместимости и что в данном случае существенную роль играет энтропия смешения. Особенно хорошо это видно на примере смеси ППГ–ПЭГА. Образование данной системы сопровождается выделением тепла, однако $\Delta G_m'$ положительна в той области, где рассчитывали $\Delta H_m'$. Избыточная энтропия отрицательна, что свидетельствует об увеличении степени ближнего порядка в системе. Совместимость этих олигомеров ухудшается с повышением температуры. Как и для системы ПФ–ПЭГА, ниже температуры плавления ПЭГА эти олигомеры, вероятно, совместимы, так как нет перехода при 53° , соответствующего плавлению ПЭГА, а $\Delta G_m'$ с понижением температуры падает (рис. 3).

Следует отметить влияние отжига на свойства смесей олигомеров. Как было сказано выше, смесь ПЭГА–ПЭГ, нанесенная из раствора и высушенная при комнатной температуре, обнаруживает очень низкую степень кристалличности, причем наблюдается неполное смешение данных олигомеров. Об этом свидетельствуют и значения термодинамических параметров. Однако при прогреве смеси при 100° (выше $T_{\text{пл}}$ компонент) степень кристалличности резко увеличивается (до 95%). Иной характер носит и изменение термодинамических параметров. Так, энталпия смешения уже положительна, а $\Delta G_m'$, будучи отрицательным, уменьшается с увеличением температуры (рис. 3). Избыточная энтропия положительна и увеличивается с понижением температуры (рис. 4), что характерно для совместимых систем. Прогревание при 130° смеси ПЭГ–ПФ также приводит к несколько иной зависимости $\lg v_g^0 = -f(1/T)$. Так, более четко проявляется переход при 68° , а при низких температурах имеется загиб вверх кривой $\lg v_g^0 = -f(1/T)$, который при дальнейшем понижении температуры, возможно, дал бы переход при температуре плавления ПФ (рис. 1). Предварительный прогрев этой смеси приводит к увеличению $\Delta G_m'$ (отрицательные значения $\Delta G_m'$ уменьшаются по абсолютной величине), однако избыточная энтропия уже положительна (рис. 4). Разные знаки имеет и теплота смешения. Так, в исходной смеси она положительна, после прогрева – отрицательна. Эти данные, по-видимому, свидетельствуют о разной структуре смеси, приготовленной в разных условиях.

Таким образом, данные по изменению термодинамических параметров при смешении олигомеров в принципе подобны полученным для полимерных смесей [2, 3]. Сходство в поведении олигомерных и полимерных смесей может быть понятным, если рассмотреть специфику взаимодействия полимеров на межфазной границе. Экспериментальные данные показывают, что большинство полимеров не смешиваются, а если смешиваются, то их взаимная растворимость ничтожна. Однако, если учсть, что макромолекулы полимеров состоят из сегментов, становится возможной сегментальная растворимость, в результате которой на границе раздела полимеров возникает переходной слой [8, 9], величина которого, по-видимому, зависит от различной сегментальной растворимости, а также от способа приготовления смеси. Так как размеры молекул олигомеров близки к величине сегментов полимера, растворимость их, по-видимому, сходна с сегментальной растворимостью полимеров на межфазной границе. Это позволяет использовать данные по совместимости олигомеров в качестве критерия возможности образования переходного слоя и его величины в случае полимерных смесей аналогичной химической природы. Следовательно, смеси олигомеров могут быть хорошими моделями для исследований подобного рода.

Значения $\Delta H'_m$ для олигомерных смесей

Система	$\Delta H'_m$, кал/моль	Знак теплоты смешения
ПФ – ППГ	6	—
ПФ – ПЭГА	306	—
ПФ – ПЭГ (раствор) (расплав)	-110 74	+
ПЭГА – ПЭГ (раствор) (расплав)	-590 120	+
ПЭГА – ППГ	-95	—

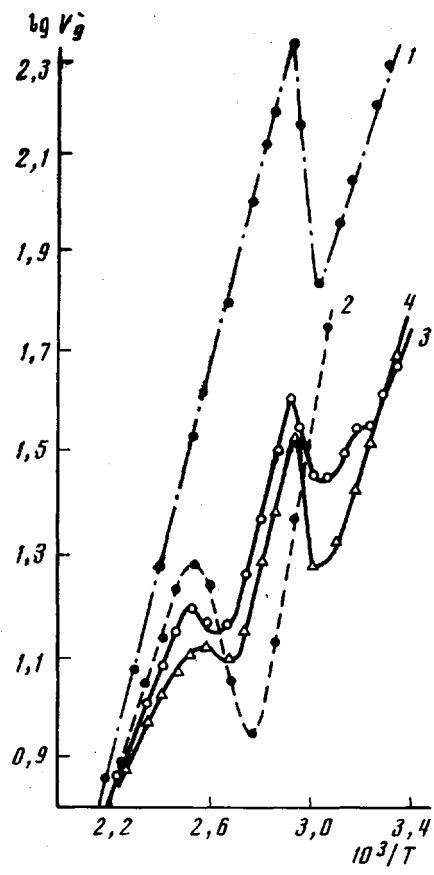


Рис. 5

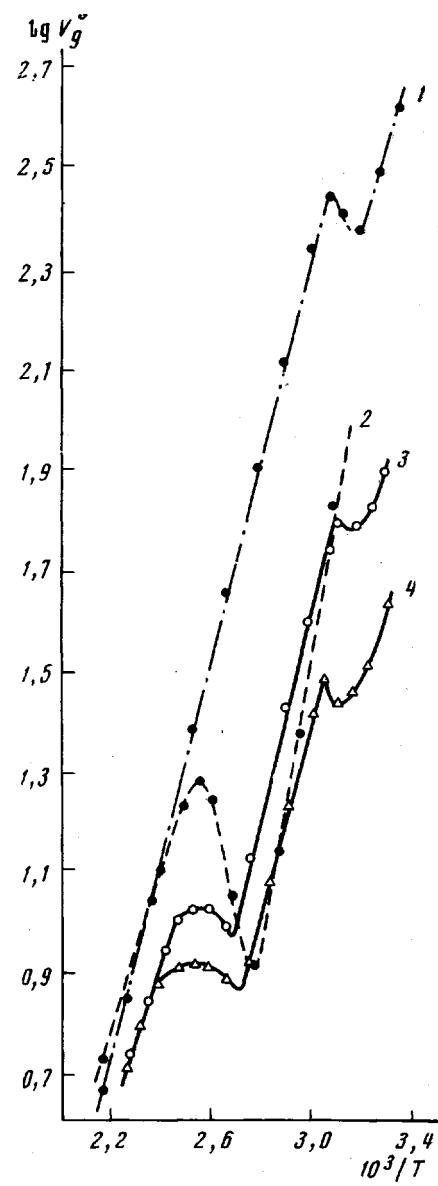


Рис. 6

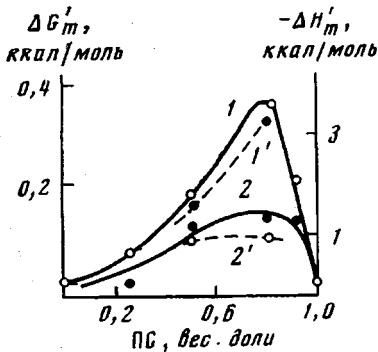


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость $\lg v_g^0$ от $1/T$ для ПЭГ-15 000 (1), ПС (2), смеси ПС и ПЭГ-15 000 (4,5 : 1 по весу), нанесенной на стеклянные шары и высушеннной при комнатной температуре (3) и предварительно расплавленной на колонке (4); сорбат — толуол

Рис. 6. Зависимость $\lg v_g^0$ от $1/T$ для ПЭГА-2000 (1), ПС (2), смеси ПС с ПЭГА (4,5 : 1 по весу), нанесенной на стеклянные шары из раствора и высушеннной при комнатной температуре (3) и предварительно расплавленной на колонке (4); сорбат — толуол

Рис. 7. Зависимость $\Delta G_m'$ (1, 1') и $\Delta H_m'$ (2, 2') от содержания ПС для смеси ПС с ПЭГА-2000 (1, 2) и с ПЭГ-15 000 (1', 2'); сорбат — гептан, 162°

Рассмотрение данных для смесей ПС с ПЭГ и ПЭГА (рис. 5, 6) показывает, что на зависимости $\lg v_g^0$ от $1/T$ имеется несколько изломов, практически совпадающих с изломами для индивидуальных компонент. Так, на кривой $\lg v_g^0 = f(1/T)$ для смеси ПС с ПЭГ имеется излом при $\sim 35^\circ$, характерный для чистого ПЭГ, нанесенного из раствора и высущенного при комнатной температуре, и который мы приписываем плавлению неупорядоченных молекулярных ассоциатов, существующих в таких растворах [10], и которые переходят на поверхность подложки при испарении растворителя. Переход при 68° для смеси соответствует $T_{\text{пл}}$ чистого ПЭГ, а излом при $\sim 122^\circ$ соответствует переходу к равновесной абсорбции для чистого ПС. Аналогичное поведение наблюдается и для смеси ПС с ПЭГА при всех соотношениях смешиваемых компонент (рис. 6). Эти данные свидетельствуют о несовместимости ПС с ПЭГ и ПЭГА в измеренной области температур.

Для расчета термодинамических параметров смеси ПС с ПЭГ и ПЭГА, например по уравнениям (3) – (5), необходимо знать величину термодинамического сегмента ПС. За величину термодинамического сегмента мы взяли такой молекулярный вес ПС, при котором происходит резкий излом зависимости температуры стеклования от молекулярного веса [11]. По этой оценке молекулярный вес сегмента для ПС оказался равным ~ 3000 . Используя это значение термодинамического сегмента ПС, мы рассчитали величины $\Delta G_m'$, $\Delta H_m'$ и $\Delta S_m'$ по уравнениям (3) – (5) (рис. 7). Величины $\Delta G_m'$ для смесей оказались положительными во всех случаях, причем для смеси ПЭГА с ПС $\Delta G_m'$ проходит через максимум при соотношении ПС:ПЭГА = 4,5:1 по весу (рис. 7). Эти данные свидетельствуют о несовместимости ПС с ПЭГ и ПЭГА и при этой температуре (162°). Отметим, что $\Delta G_m'$ для смеси ПС с ПЭГА уменьшается с увеличением температуры и становится равным нулю при 188° и соотношении ПС:ПЭГА = 0,334:1; 210° – при соотношении 1:1, 275° – при соотношении 4,5:1 и 220° – при соотношении 9:1.

Избыточные энталпии смешения для обеих систем отрицательны (рис. 7), причем для смеси ПС с ПЭГА зависимость $\Delta H_m'$ от состава также экстремальна. Эти данные свидетельствуют также о том, что теплота смешения не может быть, по крайней мере в данном случае, критерием совместимости, так как $\Delta H_m'$ не равна $\Delta G_m'$ как по знаку, так и по величине. Как было сказано выше, в данном случае существенную роль, вероятно, играет и энтропия смешения, которая для этих систем отрицательна.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что метод газовой хроматографии может быть успешно применен для исследования как совместимости, так и других свойств (например, температур переходов) смесей олигомеров и полимеров. Особенно благоприятные условия для характеристики совместимости полимеров открываются в том случае, когда имеются данные о величине термодинамических сегментов смешиваемых полимеров, так как в этом случае можно непосредственно определить как избыточную свободную энергию, так и энталпию и энтропию смешанной фазы.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 187, 489.
2. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
3. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
4. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, гл. XX.
5. W. Kemula, H. Buchowski, Roczn. Chem., 29, 718, 1955.
6. A. Waksmundski, E. Soczewinski, Z. Suprinowicz, Collect. Czechosl. Chem. Com., 27, 2001, 1962.
7. M. C. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», 1970, стр. 70.
8. С. С. Волоцкий, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, Механика полимеров, 1966, 446.
9. С. С. Волоцкий, В. Л. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964.
10. С. Strazielle, Makromolek. Chem., 119, 50, 1968.
11. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 915, 1950.