

УДК 539.107:535.54

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКАЯ
АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-(2-ТРИТИЛОКСИЭТИЛ)-
МЕТАКРИЛАТА**

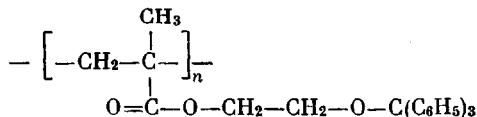
***П. Н. Лавренко, Г. М. Павлов, Я. Откупалова,
Е. В. Корнеева, А. Е. Полоцкий***

Проведены измерения вязкости, седиментации, диффузии и двойного лучепреломления в потоке в растворах фракций поли-(2-тритилоксиэтил)метакрилата. Получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость, константы седиментации и диффузии в бензоле с молекулярным весом. Из гидродинамических данных получена величина статистического сегмента (80 Å), указывающая на значительное уменьшение равновесной гибкости молекулярных цепей исследованного полимера по сравнению с обычными винильными полимерами вследствие взаимодействия массивных боковых радикалов. Изучение двойного лучепреломления в потоке показало, что включение тритильных групп в боковые цепи макромолекулы увеличивает ее положительную анизотропию, а малая величина сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2 = 30k$ указывает (в рамках предложенной модели) на значительную подвижность тритильных групп, что объясняется их удаленностью от основных цепей исследованных макромолекул.

Введение в макромолекулу боковых цепей иной химической природы (по сравнению с основной цепью) является одним из методов модификации свойств полимеров и приводит к некоторым конформационным особенностям поведения таких макромолекул в растворе. В частности, на примере гребнеобразных молекул полиалкилметакрилатов [1, 2] и полиалкилакрилатов [3, 4] было показано, что удлинение боковых радикалов с 1 до 18 связей С—С сопровождается монотонным уменьшением (до двух — трехкратного) равновесной гибкости основной цепи молекулы и возникновением в боковых цепях таких макромолекул ориентационного порядка, значительно превосходящего конформационную упорядоченность обычных гауссовых цепей [5]. К аналогичному эффекту приводит наличие массивных боковых цепей, например, взаимодействие относительно коротких, но массивных холестериновых радикалов, содержащих по 28 атомов углерода, в молекулах полихолестерилакрилата [6] в 2,5 раза понижает гибкость его основных цепей (по сравнению с гибкоцепными макромолекулами).

В данной работе методами молекулярной гидродинамики и динамического двойного лучепреломления исследуются свойства поли-(2-тритилоксиэтил)метакрилата (ПТОЭМА) в растворе, прослеживается влияние его массивных боковых групп на равновесную жесткость молекулярной цепи, а по величине оптической анизотропии молекул ПТОЭМА делаются суждения относительно подвижности боковых тритильных радикалов.

Образец ПТОЭМА со структурной формулой



синтезирован в Институте макромолекулярной химии Чехословацкой Академии наук (Прага) радикальной полимеризацией. Условия синтеза подробно описаны в [7]. Химическая структура полимерной цепи ПТОЭМА хорошо согласуется с процентным содержанием протонов в группах CH_2 , CH_3 и C_6H_5 , определенным методом ЯМР высокого разрешения *. Образец расфракционирован методом дробного осаждения петролейным эфиrom из 0,5%-ного раствора в бензole.

Вязкость, седиментацию и диффузию растворов фракций ПТОЭМА исследовали в бензole при 26° , инкремент показателя преломления составил 0,107, а парциальный удельный объем полимера, определенный пикнометрически, $\bar{v}=0,76 \text{ см}^3/\text{г}$. Вязкость измеряли в капиллярном вискоизиметре Оствальда с временем течения растворителя 77 сек. Значения характеристических вязкостей фракций $[\eta]=\lim (\eta_{\text{сп}}/c)$ приведены в таблице. Седиментационный анализ выполнен на аналитической ультраконтифуге МОМ-3170 (Венгрия) при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. Коэффициенты седиментации определяли по максимуму симметричных седиментограмм. Полидисперсность фракций характеризовали отношениями M_z/M_w фракций, которые определены в гауссовом приближении с учетом расширения седиментационных криевых, обусловленного процессом диффузии, и концентрационных эффектов [8]. Поступательную диффузию фракций ПТОЭМА исследовали на поляризационном диффузометре [9] в трехсанитметровой кювете, коэффициенты диффузии рассчитывали методом площадей и максимальных ординат.

Двойное лучепреломление Δn в потоке фракций ПТОЭМА в бромоформе измеряли в области градиентов от 800 до 6 000 сек^{-1} на визуальной установке и в приборе, параметры которых приведены, например, в работе [10].

Гидродинамические и оптические характеристики фракций ПТОЭМА в бензole и бромоформе

Фракция, №	[η], дл/г		$S_0 \cdot 10^{12}$ (бензол)	K_c [η]	$D \cdot 10^7$, (бензол)	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	M_z/M_w	$A_0 \cdot 10^{10}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$, см ² /дин (брому- форм)
	бензол	брому- форм							
1	1,62	—	53,0	1,9	0,75	5,20	1,07	3,0	—
2	1,26	—	38,5	1,3	0,90	3,10	1,13	2,8	—
3	1,07	1,11	31,0	—	1,25	1,80	—	3,1	3,1
4	—	—	27,0	0,7	1,50	1,30	1,32	—	—
5	0,82	—	26,0	—	1,55	1,22	—	3,1	—
6	0,54	0,54	21,0	—	1,65	0,92	—	2,8	2,5
7	0,47	—	20,0	—	1,80	0,80	—	2,6	—
8	0,41	0,44	18,4	1,3	2,30	0,58	1,15	2,8	2,7
9	0,35	—	15,6	—	2,40	0,47	—	2,6	—
10	—	0,34	14,7	—	2,80	0,38	—	2,9	2,8
11	0,31	—	13,6	—	3,50	0,28	—	2,7	—
12	—	0,26	12,7	0,5	3,65	0,26	—	2,9	2,2
13	—	—	11,4	—	3,50	0,24	—	—	—
14	0,20	0,20	10,5	—	4,05	0,19	—	2,7	3,0
15	0,18	—	9,6	0	4,50	0,156	1,12	2,8	—
16	0,12	—	6,7	—	7,20	0,068	—	2,9	—
H.Ф *	—	0,50	14,0	—	3,0	0,40	2,30	3	3,6

* Н.Ф — нефракционированный образец.

Гидродинамические свойства. Исследование концентрационной зависимости коэффициентов седиментации шести фракций ПТОЭМА (рис. 1) показало выполнимость соотношения $1/S = (1/S_0)(1+K_c)$. Для остальных фракций значения констант седиментации S_0 вычисляли методом последовательных приближений с использованием S и зависимости $K_c(S_0)$, представленной на рис. 2. Характеристическое отношение $K_c/[\eta]$ по фракциям не остается постоянным (таблица), а изменяется от 0,5 до 1,9. Этот факт не может быть вызван изменением протекаемости молекулярных клубков, а скорее связан с изменением исключенного объема [11]. Отношения M_z/M_w определены из дисперсий фракций по константам седиментации $\sigma_s^2 : (M_z/M_w) - 1 = \sigma_s^2/M_w^2 \approx [\sigma_s/(1-b)S_0]^2$, здесь σ_s^2 — дисперсия фракции по молекулярным весам, а величины σ_s получены экстраполяцией каждого значений σ_s на $C=0$: $\sigma_s^* = \sigma_s(1-K_c)$.

* Авторы благодарят А. И. Кольцова и В. М. Денисова за выполнение анализа.

Коэффициент поступательной диффузии самой высокомолекулярной фракции в диапазоне концентраций от 0,025 до 0,14 г/дл изменяется очень слабо — от $0,75 \cdot 10^{-7}$ до $0,80 \cdot 10^{-7}$, что позволяет считать совпадающими константы диффузии D_0 и коэффициенты D , определенные для всех фракций при $c=0,05$ г/дл. Молекулярные веса фракций вычислены по формуле Сведберга по имеющимся S_0 и D_0 , а по данным фракционирования и M_{SD} фракций построено молекулярное распределение исходного образца в весовом и численном усреднениях (рис. 3), которое характеризуется параметрами $M_z/M_w=2,3$ и $M_w/M_n=2,9$.

В исследованной области молекулярных весов $(5,2-0,068) \cdot 10^6$ зависимости вязкости, констант седиментации и диффузии в бензole от M (рис. 4) описываются уравнениями

$$[\eta] = K_\eta M^a, S_0 = K_s M^{1-b}, D_0 = K_D \cdot M^{-b}$$

с коэффициентами $K_\eta=1,6 \cdot 10^{-2}$; $K_s=3,1 \cdot 10^{-15}$; $K_D=2,3 \cdot 10^{-4}$; $a=0,60$; $b=-0,52$. Отличие двух последних от 0,5 объясняется влиянием объемных эффектов. Соответственно определение невозмущенных размеров макромолекул ПТОЭМА проводили экстраполяцией на нулевой молекулярный вес зависимостей $[\eta]/M^{1/2}$ [12] и $M^{1/2}/S_0$ [13] от $M^{1/2}$, представленных на рис. 5, где приведены также результаты работы [14], полученные в диметилформамиде, толуоле и триметилензоле. Для бензола при 26° $\eta_0=-0,59 \cdot 10^{-2}$ дюаз, $\rho_0=0,873$ г/см³. Величина отрезка, отсекаемого прямой 1 на оси ординат, равна $N_A P_0 (A \cdot \lambda / m_0)^{1/2} = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{16}$. Используя $P_0=5,2$ [15], молекулярный вес мономерного звена $m_0=372$ и длину его проекции на направление основной цепи $\lambda=2,5$ Å, находим величину статистического сегмента Куна $A_f=80 \pm 15$ Å.

Из вискозиметрических данных (рис. 5, кривые 2—2'') следует, что для всех растворителей на оси ординат отсекается отрезок, равный $\Phi_0 (A\lambda/m_0)^{1/2}=0,035 \pm 0,010$. Используя $\Phi_0=2,86 \cdot 10^{23}$ [15], получим $A_n=40 \pm 10$ Å, т. е. A_n в 2 раза меньше, чем A_f . Предпочтение, однако, следует отдать A_f , поскольку для подобных макромолекул значение Φ может быть меньше, чем $2,86 \cdot 10^{23}$ [16], и использование $P_0=5,2$ более обосновано [13]. Если величина $A_f=80$ Å реальна, то вискозиметрические данные для ПТОЭМА согласовались бы с ней при коэффициенте Φ , близком к $1 \cdot 10^{23}$. В соответствии с наблюдаемым различием A_f и A_n среднее по фракциям значение гидродинамической постоянной $(A_0)_{cp}=(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг/град значительно ниже обычно получаемой величины $A_0=3,4 \cdot 10^{-10}$ и значения $A_0=3,7 \cdot 10^{-10}$, соответствующего приведенным выше теоретическим коэффициентам Φ_0 и P_0 . Такие заниженные величины A_0 уже наблюдались ранее для гребнеобразных макромолекул. Например, для полиакрилата-18 [4] $A_0=3,0 \cdot 10^{-10}$, для полиакрилатов-1 и -8 [4] и для полихолестерилаакрилата [6] $A_0=3,1 \cdot 10^{-10}$ и т. д.

Полученная величина сегмента Куна $A=80$ Å свидетельствует о том, что молекулярные цепи ПТОЭМА характеризуются в 4 раза меньшей гибкостью основной цепи, чем полиалкилметакрилаты, содержащие до восьми атомов углерода в боковых цепях, для которых $A=20 \pm 5$ Å [4]. Это возрастание жесткости следует рассматривать как результат взаимодействия массивных боковых радикалов молекул ПТОЭМА.

Оптические свойства. Поскольку инкремент показателя преломления системы ПТОЭМА — бромоформ весьма мал ($dn/dc=0,006$ см³/г), экспериментально измеренное двойное лучепреломление Δn в потоке практически определяется собственной оптической анизотропией макромолекул ПТОЭМА. Отсутствие зависимости отношения Δn к напряжению сдвига Δt от молекулярного веса (рис. 6) дает право моделировать оптические свойства молекул ПТОЭМА свойствами гауссовой цепи и определять сегментную анизотропию по формуле Куна [17]: $\alpha_1-\alpha_2=(30 \pm 4) \cdot 10^{-25}$ см³ (ниже в качестве единицы измерения используется кун, $1\kappa=1 \cdot 10^{-25}$ см³). Так как число мономерных звеньев в сегменте Куна $s=A/\lambda=80/2,5=32$,

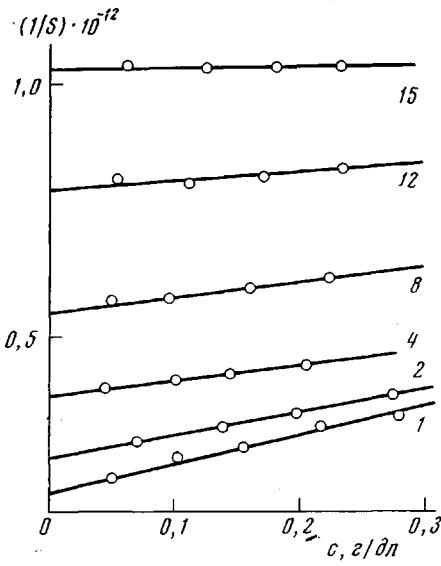


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость величин $1/S$; цифры у прямых – номера фракций

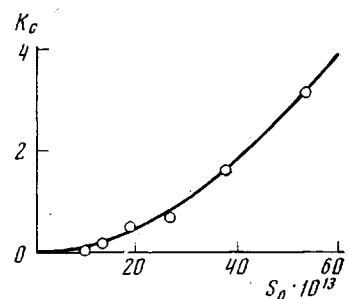


Рис. 2

Рис. 2. Связь концентрационного параметра K_c с соответствующими константами седиментации S_0

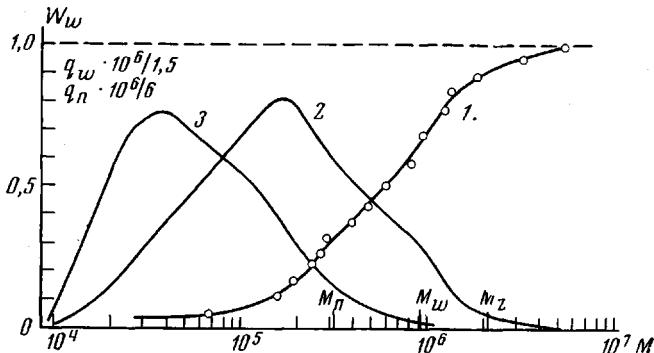
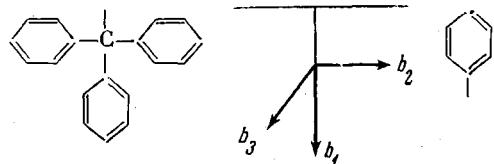


Рис. 3. Молекулярное интегральное W_w (1) и дифференциальные средневесовое q_w (2) и среднечисленное q_n (3) распределения исходного образца ПТОЭМА

оптическая анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = (1 \pm 0,3) k$ (при использовании $s_n = A_n/\lambda$ получается $a_{\parallel} - a_{\perp} = 2 \pm 0,6 k$, что, однако, не меняет качественных выводов о подвижности боковых тритильных радикалов, сделанных ниже). Методом сравнения аналогичных структур рассмотрим происхождение этой величины.

Значение оптической анизотропии тритильной группы вычислено [18] из общего соображения: поскольку тетрафенилметан должен быть оптически изотропным, анизотропия тритильной группы Δb_t



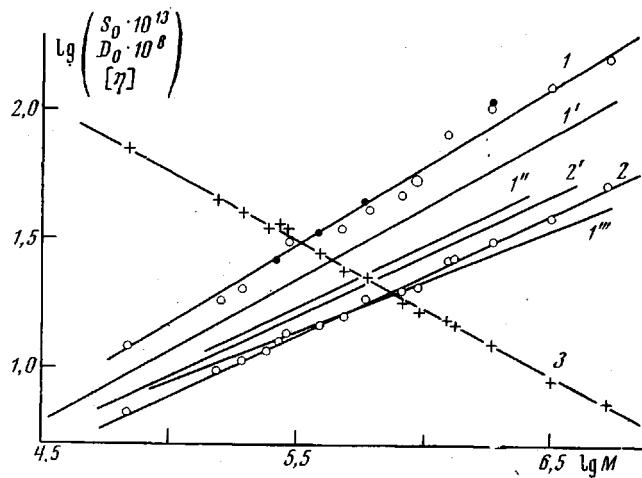


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ (1–1''); S_0 (2, 2') и D_0 (3) (черные точки – в бромоформе) от молекулярного веса фракций:

1–3 – в бензole; 1', 2' – в толуоле; 1'' – в диметилформамиде, 1''' – в trimетилензоле (при 47°). Здесь и на рис. 5 прямые со штрихами соответствуют данным работы [14]

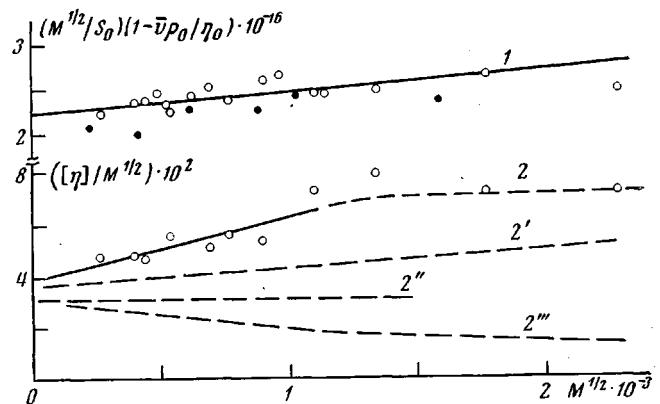


Рис. 5. Зависимость $M^{1/2}/S_0$ (1) и $[\eta]/M^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ фракций ПОТЭМА в бензоле (черные точки – в толуоле, 25° [14])

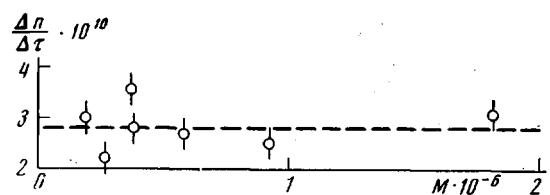


Рис. 6. Зависимость величины $\Delta n/\Delta \tau$ от M фракций

близка по величине и обратна по знаку анизотропии фенильного цикла Δb_ϕ : $\Delta b_r = -\Delta b_\phi = -[b_1 - \frac{1}{2}(b_2 + b_3)] = -30 \text{ к}$;

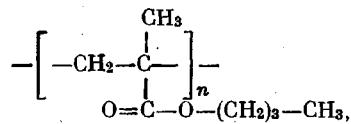
$$b_1 = b_2 = 123 \text{ к}, b_3 = 63 \text{ к} [19].$$

В соответствии с уравнением [20]

$$a_{||} - a_{\perp} = (a_{||} - a_{\perp})_0 + \Delta b (1 - 3 \sin^2 \phi), \quad (1)$$

где $a_{||} - a_{\perp}$ и $(a_{||} - a_{\perp})_0$ — оптические анизотропии мономерного звена в целом и участка основной цепи соответственно, Δb — оптическая анизотропия бокового радикала в системе координат, жестко с ним связанный, ϕ — угол между плоскостью цикла и направлением главной цепи макромолекулы. При этом предполагается, что жесткий боковой радикал вращается только вокруг нормали к направлению основной цепи. Присоединение тритильной группы непосредственно к основной цепи молекулы должно было бы приводить (даже при полной свободе вращения, чему соответствует $\sin^2 \phi = 0,5$ или $\phi = 45^\circ$) к изменению анизотропии на $\Delta a = (a_{||} - a_{\perp})_0 - (a_{||} - a_{\perp}) = 15 \text{ к}$. Однако замена ацетильной группы в цианэтилацетилцеллюзое [21] на тритильную (цианэтилтритилцеллюзое (ЦЭТЦ) [18]) приводит к изменению оптической анизотропии мономерного звена лишь на $\Delta a = 6,7 \text{ к}$ — от 0,7 [21] до 7,4 к [18]. Отличие экспериментально наблюдаемого в работе [18] изменения $\Delta a = 6,7 \text{ к}$ от 15 к указывает на относительную свободу вращения вокруг валентных связей, соединяющих тритильную группу с основной цепью, и вытекающее из этого отклонение оси b_1 системы координат, жестко связанной с исследуемой группой, от направления нормали к основной цепи макромолекулы.

Оптическую анизотропию мономерного звена ПТОЭМА разумно сравнивать с таковой для поли-*n*-бутилметакрилата (ПБМА)

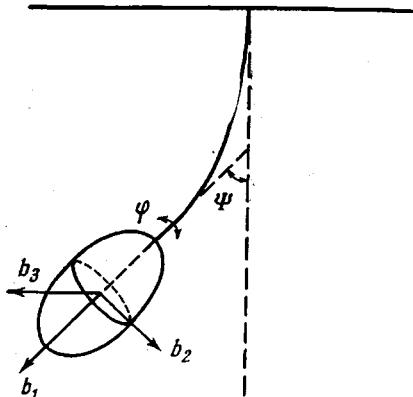


для которого $a_{||} - a_{\perp}$ близка к -1 к (от $-0,3 \text{ к}$ для изотактического ПБМА [22] до $-2,1 \text{ к}$ для атактического ПБМА [23]). Добавление в боковую цепь тритильной группы в ПТОЭМА меняет эту величину от -1 до 1 к , т. е. вклад тритильной группы (Δa) $\approx 2 \text{ к}$ (довольно редкий случай, когда включение анизотропной группы в боковую цепь увеличивает положительную анизотропию макромолекулы) и он значительно меньше, чем в ЦЭТЦ, в соответствии с большей удаленностью тритильной группы от основной цепи молекулы.

Фенильный цикл, расположенный на месте тритильного (при той же подвижности соединяющей части бокового радикала), привел бы к изменению $(\Delta a)_\phi \approx -2 \text{ к}$. Интересно, что подобный вклад $(\Delta a)_\phi \approx -2 \text{ к}$ вносит бензольное кольцо, входящее в полифенилметакрилат (ПФМА) (для атактического полиметилметакрилата $a_{||} - a_{\perp} = 0,3 \text{ к}$ [24], для ПФМА $-1,5 \text{ к}$ [25]). Следовательно, несмотря на стericкие препятствия, массивные тритильные радикалы обладают значительной термодинамической подвижностью, сравнимой с подвижностью фенильных циклов в ПФМА, что может быть объяснено большей удаленностью (в 2 раза) тритильных радикалов от основной цепи.

Проведенное качественное рассуждение об ограниченности подвижности равносильно введению дополнительного конформационного параметра

ра — угла ψ между осью b_1 , рассмотренной системы координат и направлением нормали к оси молекулы.



В предположении свободы вращения боковой группы вокруг нормали вместо уравнения (1) имеем

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_0 + \Delta b (1 - 3 \sin^2 \varphi) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \psi), \quad (2)$$

где $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$ — оптическая анизотропия мономерного звена за исключением изучаемой группы с анизотропией Δb_i . Выражение (2) в нашем случае упрощается. Заторможенность вращения вокруг оси b_1 исчезающее мала при наличии всего лишь нескольких связей, соединяющих данную группу с основной цепью, вокруг которых возможно свободное вращение, так как даже непосредственное присоединение циклических групп к основной цепи молекулы весьма слабо ограничивает их вращательную подвижность [25]. В таком случае анизотропную группу i в боковой цепи молекулы можно моделировать эллипсоидом вращения (т. е. положить $\sin^2 \varphi = 0,5$) с анизотропией $\frac{1}{2}(\Delta b)_i$.

Предположим далее, что конформация боковой цепи мало изменяется при присоединении к ее концу рассматриваемой группы (подобное допущение делается и при использовании уравнения (1)). Тогда уравнение (2) дает возможность методом сравнения аналогичных структур определить $\sin^2 \psi$, характеризующее ограниченность подвижности боковой группы. Максимальной заторможенности в такой модели соответствует, очевидно, $\sin^2 \psi = 0$ (когда уравнение (2) переходит в уравнение (1)), а отсутствию ограничений в ориентации — $\sin^2 \psi = \frac{2}{3}$, получаемое из условия $\Delta a = 0$.

Рассмотрим ПФМА, оптическая анизотропия которого $a_{\parallel} - a_{\perp} = -1,5 \text{ к}$. Считаем, что для него $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$ равна анизотропии ПММА, $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0 = 0,3 \text{ к}$. Подставляя эти величины и анизотропию фенильного цикла $(\Delta b)_f = 30 \text{ к}$ в уравнение (2), получаем $\sin^2 \psi = 0,59$. Для исследованного нами ПТОЭМА $\Delta a \approx 2 \text{ к}$, $(\Delta b)_r = -30 \text{ к}$, $\sin^2 \psi = 0,58$, что соответствует сделанному выше заключению о сходной степени помех свободной ориентации боковых анизотропных групп в этих молекулах.

В случае ЦЭТЦ $\Delta a = 6,7 \text{ к}$ и $(\Delta b)_r = -30 \text{ к}$. Здесь уже $\sin^2 \psi = 0,32$ значительно меньше, чем в ПТОЭМА в соответствии с меньшей подвижностью тритильных групп в молекулах ЦЭТЦ, расположенных ближе к основной цепи, чем в молекулах ПТОЭМА. Заметим только, что предложенная интерпретация оптических свойств молекул ПТОЭМА носит до некоторой степени качественный характер, так как мы не касались вопроса о микротактичности ПТОЭМА из-за отсутствия таких данных и сделали некоторые весьма существенные допущения.

Проведенные исследования показали, таким образом, что взаимодействие массивных тритильных групп в боковых цепях ПТОЭМА в несколько

раз уменьшает равновесную гибкость основной цепи молекулы ПТОЭМА и накладывает определенные, хотя и небольшие, ограничения на свободу ориентации этих групп в пространстве.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить В. Н. Цветкова за полезную дискуссию.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.
2. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
3. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A13, 2226, 1971; A14, 1737, 1972.
4. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., B15, 209, 1973.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
6. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, И. Н. Штеникова, П. Н. Лавренко, Г. Ф. Колбина, Д. Харди, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A14, 427, 1972.
7. J. Otoopalová, Z. Tuzar, M. Bohdanecký, S. Hudeček, Collect. Czechosl. Chem. Com., 38, 870, 1973.
8. П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A15, 2787, 1973.
9. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 21, 704, 1951.
10. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 1696, 1973.
11. V. Petrus, I. Danihel, M. Bohdanecký, Europ. Polymer J., 7, 143, 1971.
12. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
13. J. M. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
14. M. Prandstetterová, V. Petrus, Z. Tuzar, M. Bohdanecký, IUPAC International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972.
15. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
16. Ю. Е. Эйнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1725, 1962.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
18. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, О. П. Козьмина, В. Н. Сюткин, Высокомолек. соед., 7, 609, 1965.
19. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 1, Berlin, 1953.
20. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Высокомолек. соед., A13, 2532, 1971.
21. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
22. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
24. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
25. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 653, 688.