

УДК 541.64:539.199

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ МЕЖДУ МАТРИЦАМИ  
В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ.  
СЛУЧАЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ПРИНЦИПУ «ВСЕ ИЛИ НИЧЕГО»**

*И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, В. А. Кабанов*

Методом скорости седиментации в ультрацентрифуге исследовано распределение олигомеров между матрицами на примере реакций комплексообразования в системах полиметакриловая кислота (ПМАК) — полиэтиленгликоль (ПЭГ), ПМАК — поли-N-винилпирролидон (ПВПД) и полиакриловая кислота (ПАК) — ПВПД. Показано, что в случае суммарной степени заполнения матриц олигомером  $<1$  в зависимости от исходной конформации матрицы возможны два случая распределения. 1) Если матрица обладает специфической конформацией в исходном состоянии и в результате комплексообразования претерпевает конформационное превращение, то может реализоваться распределение по принципу «все или ничего». Этот случай распределения характерен для систем ПМАК — ПЭГ и ПМАК — ПВПД в воде или 30%-ном метаноле. 2) Если конформационного превращения при реакции комплексообразования нет, то олигомер распределяется по матрицам по закону случая. Такому распределению отвечают системы ПАК — ПВПД в воде и ПМАК — ПЭГ в 60%-ном метаноле.

В кооперативных реакциях образования поликомплексов химически и структурно комплементарных макромолекул могут участвовать макромолекулы, как одинаковые по длине, так и весьма сильно различающиеся.

Рассмотрим реакцию типа:



где матрицы — относительно длинные макромолекулы, а олигомеры — молекулярные цепи, характеризующиеся невысокой по сравнению с матрицами степенью полимеризации; при образовании поликомплекса на матрице могут разместиться две и более цепочек олигомера. Если равновесие в реакции (1) не полностью сдвинуто вправо либо если матрицы присутствуют в системе в избытке, средняя степень заполнения матриц олигомером  $\beta = x/n$  ( $n$  — максимальное число олигомеров, способных разместиться на матрицах,  $x$  — число олигомеров, связанных с матрицами) будет меньше единицы. Тогда существенное значение приобретает вопрос о характере распределения олигомеров по матрицам, которое должно влиять на физико-химические свойства системы олигомер — матрица. Исследование особенностей взаимодействий олигомеров и матриц может дать ценную информацию для более глубокого понимания аналогичных реакций в сложных биологических системах, а также представляет существенный интерес в связи с проблемой матричных полиреакций.

В работе [1] было высказано предположение, что конформационные превращения макромолекул при комплексообразовании могут явиться причиной отклонения распределения олигомеров по матрицам в реакции (1) от закона случая при  $\beta < 1$ . В данной работе исследовано распределение относительно коротких цепочек — олигомеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поли-N-винилпирролидона (ПВПД) — между макромолекулами

(матрицами) поликарбоновых кислот — полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) при  $\beta < 1$ . Эти поликислоты в воде характеризуются различными типами конформаций: ПМАК — в фиксированной специфической конформации «шпилек», стабилизированной гидрофобными взаимодействиями [2, 3], а ПАК — в конформации статистического клубка [4]. Специфическую конформацию ПМАК можно разрушить: например, в водно-метанольных смесях эта конформация существует до ~40 об.% метанола, а при ~50—60 об.% полностью разрушена [5, 6].

Ранее показано, что при образовании поликомплекса с ПЭГ специфическая конформация ПМАК разрушается, причем существенно то, что разрушается она не только в местах непосредственных контактов двух цепочек, но и на дополнительных, не связанных с олигомером, соседних участках матрицы [7]. По данным [8], аналогичным образом специфическая конформация ПМАК разрушается и при комплексообразовании с ПВПД.

Таким образом, выбранные системы дают возможность экспериментально изучить влияние исходной конформации матрицы на распределение олигомера между матрицами при образовании однотипных поликомплексов.

ПМАК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в бензоле, используя ДАК в качестве инициатора [9]. Полимер фракционировали по методу [10]. В опытах использовали фракции  $M_{\text{ПМАК}} = 19 \cdot 10^4$  и  $36 \cdot 10^4$  ( $M_{\text{ПМАК}}$  определяли вискосиметрически по формуле  $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{1/2}$  в 0,002 н. HCl при 30° [11]).

ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в воде; инициатор —  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученный полимер фракционировали и в работе использовали фракцию  $M_{\text{ПАК}} = 6,25 \cdot 10^5$  ( $M_{\text{ПАК}}$  определяли вискосиметрически по формуле  $[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-3} M^{0,34}$  в 2 н. NaOH при 25° [12]).

Узкие фракции ПЭГ фирмы «Шукарт» и «Фэрак»  $M_{\text{ПЭГ}}$  от 3000 до 40 000 дополнительной очистке не подвергали. ПВПД фирмы «Даиши» (Япония)  $M_{\text{ПВПД}} = 40 000$  дополнительной очистке также не подвергали.

Опыты по седиментации проводили в ультрацентрифуге «Спинко-Е» с двумя ячейками при 25 и 20°. Для исследования использовали свежеприготовленные растворы компонентов. Нужный состав смеси ПМАК+ПЭГ (или ПВПД) или ПАК+ПВПД получали смешением растворов чистых компонентов в соответствующей пропорции; экспериментальные результаты не зависели от порядка смешения реагентов.

ПМАК и ПАК образуют с ПЭГ поликомплекс состава 1:1 (в расчете на мономерные звенья) как в воде [13, 14], так и в водно-метанольных средах [8]. В воде поликомплекс ПМАК·ПВПД имеет состав 3:2 [15], а ПАК·ПВПД — 1:1 [16]. Частицы поликомплексов в водных растворах представляют собой весьма компактные глобулы; при концентрациях комплекса порядка  $10^{-2}$  осново-моль/л в состав отдельной глобулы входит от одной до нескольких цепей матрицы, т. е. степень агрегации частиц невелика [13].

Исследованные дисперсии поликомплексов ПАК·ПВПД, ПМАК·ПВПД и ПМАК·ПЭГ являются равновесными (или по крайней мере квазиравновесными) системами, на что указывает ряд экспериментальных фактов: 1) значения параметров (вязкость, pH раствора), характеризующих степень превращения по реакции (1), устанавливаются сразу же после смешения растворов компонентов и далее практически не изменяются в течение достаточно долгого времени; 2) величины этих параметров не зависят от порядка смешения реагентов и предыстории раствора поликомплекса [13]; 3) для систем ПАК — ПЭГ и ПМАК — ПЭГ кривые температурной устойчивости поликомплекса совпадают при прямом и обратном ходе температуры (равновесие (1) можно смешать в ту или иную сторону, изменения температуру или концентрацию компонентов) [8, 14]; 4) поликомплексы способны принимать участие в макромолекулярных реакциях замещения; так, ПВПД вытесняет ПЭГ из его поликомплекса с ПМАК [15], а ПМАК вытесняет ПАК из ее поликомплекса с ПЭГ [17]. Таким образом, к описанию процессов комплексообразования ПМАК с ПЭГ применимы законы равновесной термодинамики [14]. Поэтому качественные картины распре-

делений олигомеров ПЭГ и ПВПД между матрицами ПМАК и ПАК, полученные методом скорости седиментации, можно отнести к термодинамически устойчивому состоянию данных систем.

Исследования методом скорости седиментации проводили в растворах смесей поликислот с олигомерами ПЭГ и ПВПД достаточно больших молекулярных масс, для которых равновесие (1) уже практически полностью сдвинуто вправо. Это позволило, во-первых, пренебречь обратной реакцией в равновесии (1) при качественной интерпретации седиментограмм и, во-вторых, достаточно точно оценить для каждой смеси среднюю степень заполнения матриц олигомером  $\beta$  (при условии, что равновесие (1) практически полностью сдвинуто вправо,  $\beta = [\text{олигомер}]/[\text{поликислота}]$ , концентрация осново-моль/л).

На рис. 1—4 приведены седиментограммы изученных систем. Как видно из рисунков, скорость седиментации поликомплексов выше, чем высокомолекулярных исходных компонентов — поликислот. Причина высокой скорости седиментации частиц поликомплексов в первую очередь обусловлена компактностью их конформаций, реализующихся в результате внутримолекулярной ассоциации гидрофобизованных двутяжных участков. Коэффициент седиментации  $S_c$  для поликомплексов ПМАК·ПЭГ и ПМАК·ПВПД в воде при концентрациях 0,1—0,4 г/дл (в расчете на ПМАК) составляет 20—25 см. Экстраполяция на нулевое значение концентрации и определение  $S_0$  для поликомплексов не представлялись возможными, так как для измерения  $S_c$  доступна сравнительно узкая область концентраций — при концентрациях выше 0,5 г/дл частицы поликомплекса агрегируют, а при низких концентрациях распадаются вследствие обратимости реакции (1). Кроме того, точность определения  $S_c$  невелика из-за быстрого уширения пиков поликомплексов на седиментограммах (последнее, видимо, связано с высокой скоростью диффузии компактных глобул, а также с их неоднородностью по размерам из-за частичной агрегации).

Однако несмотря на то, что из экспериментов по скорости седиментации поликомплексов извлечь количественно строгую информацию не представляется возможным, полученных данных достаточно, чтобы составить качественную картину распределения олигомеров между матрицами.

На рис. 1 и 2 представлены типичные седиментограммы\* систем, в которых исходная матрица (ПМАК в воде) находится в специфической фиксированной конформации. Если в системе присутствуют либо только макромолекулы матрицы (ПМАК) т. е.  $\beta=0$  (седиментограммы 1 на рис. 1 и 2), либо частицы поликомплекса, т. е.  $\beta=1$  (седиментограмма 3, рис. 1), то на седиментограммах наблюдается один пик, как того и следовало ожидать. Если же в системе, где одновременно присутствуют и матрица, и олигомер, имеется избыток матриц, т. е.  $0 < \beta < 1$ , то такие системы диспропорционируют на фракции А и Б (седиментограммы 2 на рис. 1 и 2 соответствуют случаю  $\beta=0,5$ , а седиментограммы 4 и 5 рис. 1 — случаю  $\beta=0,33$  и  $\beta=0,25$  соответственно). Скорость седиментации быстрой фракции (А) практически такая же, как и поликомплекса при  $\beta=1$  (ср. седиментограммы 2 и 3 рис. 1, в, г \*\*). Медленная фракция Б седиментирует с той же скоростью, что и ПМАК ( $\beta=0$ ) (ср. седиментограммы 1 и 2 на рис. 1, а, б, и 2, а, б). Увеличение концентрации матрицы при фиксированной концентрации олигомера (уменьшение  $\beta$ ) приводит к увеличению пика медленной фракции (ср. пики Б седиментограмм 4 и 5 рис. 1, д, е). Варьирование

\* Метод скорости седиментации в ультрацентрифуге «Спинко-Е» позволяет анализировать одновременно в тождественных условиях два раствора, поэтому на каждом рисунке седиментограммы *a*, *b* и т. д. — пары сравниваемых седиментограмм, относящиеся к одному и тому же опыту. Дну кюветы соответствует правая часть седиментограммы. О скорости седиментации можно судить по величине смещения пика вправо за фиксированное время при данной скорости вращения ротора ультрацентрифуги.

\*\* Для системы ПМАК — ПВПД наблюдается абсолютно аналогичная картина.

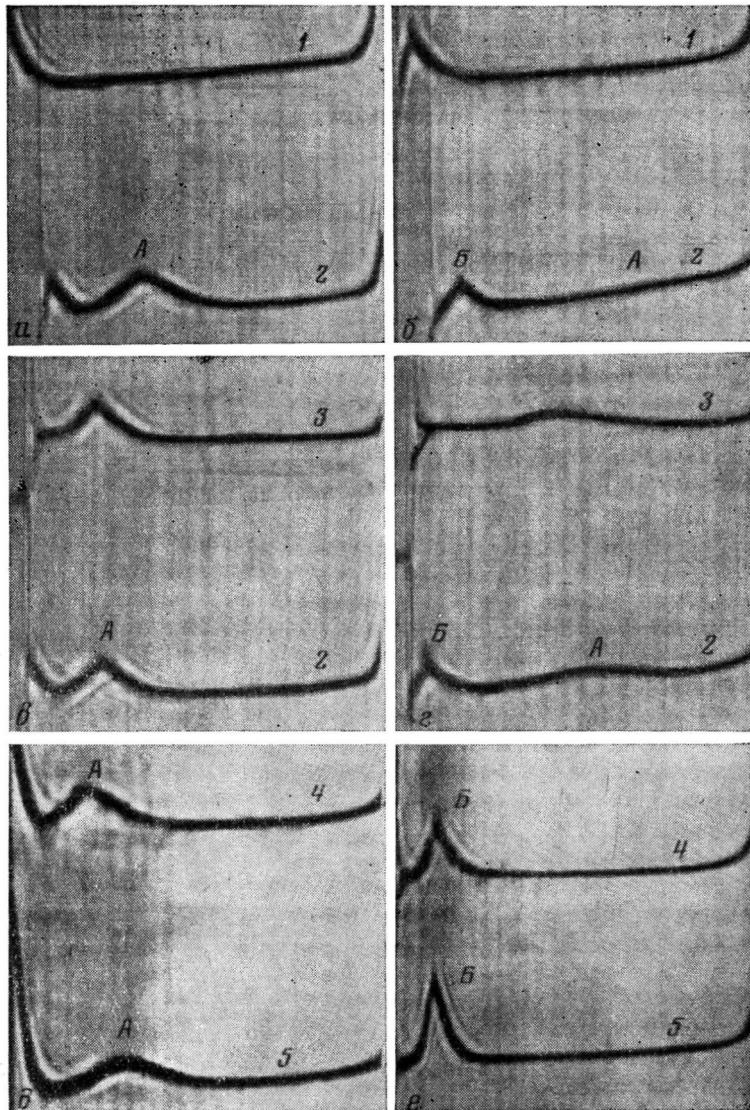


Рис. 1. Седиментограммы для систем ПМАК – ПЭГ в воде для различных значений  $\bar{\beta}$  при 25°:

0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 0,33 (4), 0,25 (5) (А и Б здесь и на рис. 2 — фракции поликомплекса ( $\bar{\beta}_A \sim 1$ ) и свободной ПМАК ( $\bar{\beta}_B \sim 0$ ) соответственно). Скорость и время вращения ротора соответственно: а, в, д — 37 000 об/мин.; а, в — 20 мин. и д — 10 мин.; б, г, е (продолжение опытов а, в, д соответственно) — 56 100 об/мин., б, г — 3 мин. и е — 10 мин. Концентрация ПМАК, г/дл: 0,1 (1, 3), 0,2 (2), 0,3 (4), 0,4 (5); М<sub>ПМАК</sub> = 190 000, М<sub>ПЭГ</sub> = 6000

молекулярной массы олигомера (ПЭГ) в широких пределах (от 3000 до 40 000) не приводит к существенным изменениям картины, представленной на рис. 1.

Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить, что распределение олигомера между матрицами в исследованных системах ПМАК – ПЭГ и ПМАК – ПВПД в воде происходит по принципу «все или ничего» \*, т. е. при  $0 < \bar{\beta} < 1$  некоторые матрицы практически полностью заселены олигомером, а другие остаются практически незаселенными. Про-

\* Соблюдение этого принципа еще не предполагает наличия фазового превращения в реакции (1).

межуточные состояния, т. е. матрицы, частично заселенные олигомером, не обнаруживаются. Близкие результаты получены и для систем ПМАК — ПЭГ и ПМАК — ПВПД в 30%-ном водном метаноле, т. е. в растворителе, в котором содержание метанола еще недостаточно для полного разрушения фиксированной конформации исходной ПМАК. В таких растворах также имеется две фракции — быстрая (поликомплекс) и медленная (свободная ПМАК).

Совершенно иная картина наблюдается для систем, в которых исходные матрицы (ПАК в воде, ПМАК в 60%-ном водном метаноле) находятся в конформациях статистических клубков, т. е. фиксированной конформацией

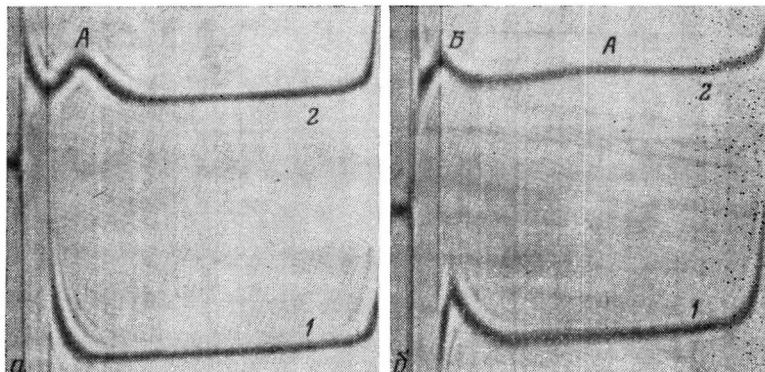


Рис. 2. Седиментограммы для системы ПМАК — ПВПД в воде при  $\bar{\beta}=0$   
(1) и 0,5 (2). Скорость и время вращения ротора соответственно:

$a$  — 37 000 об./мин., 7 мин.,  $b$  — (продолжение опыта  $a$ ) 56 100 об./мин., 3 мин.  
Концентрация ПМАК, г/дл: 0,1 (1), 0,2 (2);  $M_{\text{ПМАК}}=360\,000$ ,  $M_{\text{ПВПД}}=40\,000$ ,  
 $25^\circ$

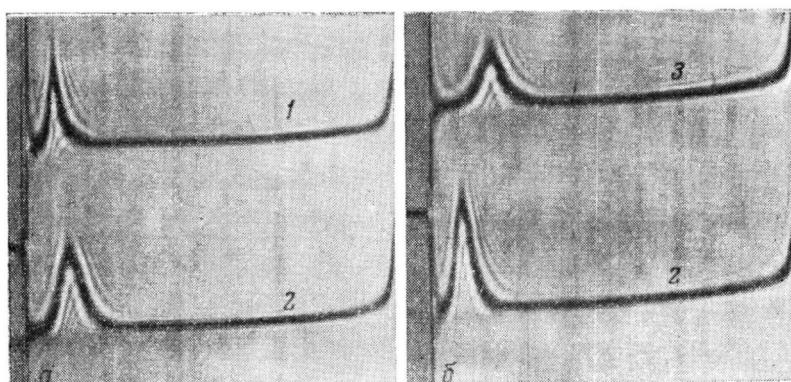


Рис. 3. Седиментограммы для системы ПМАК — ПЭГ в 60%-ном водном метаноле при  $\bar{\beta}=0$  (1), 0,5 (2), 1 (3). Скорость вращения ротора 56 100 об./мин, время центрифугирования 10 мин. (а), 5 мин. (б), концентрация ПМАК 0,1 г/дл,  $M_{\text{ПМАК}}=360\,000$ ,  $M_{\text{ПЭГ}}=20\,000$ ,  $25^\circ$

не обладают. Независимо от соотношения компонентов (т. е. от  $\bar{\beta}$ ) на седиментограммах этих систем всегда наблюдается только один пик (рис. 3 и 4). Наименьшая скорость седиментации наблюдается для поликислот в отсутствие олигомера ( $\bar{\beta}=0$ ) (седиментограммы 1 на рис. 3 и 4). При добавлении олигомера она непрерывно увеличивается в области  $0 \leq \bar{\beta} \leq 1$  и становится наибольшей при полном заселении матриц олигомером (ср. седиментограммы 1 ( $\bar{\beta}=0$ ) и 2 ( $\bar{\beta}=0,5$ ) рис. 3, а и седиментограммы 2 ( $\bar{\beta}=0,5$ ) и 3 ( $\bar{\beta}=1$ ) рис. 3, б). Унимодальность распределения

ния по коэффициентам седиментации и непрерывное увеличение скорости седиментации по мере заполнения матриц олигомером указывают на то, что олигомер распределяется между матрицами в этих системах по закону случая.

На рис. 3 и 4 приведены седиментограммы только для систем ПАК-ПВПД в 0,002 M растворе NaCl в воде и ПМАК-ПЭГ в 60%-ном водном метаноле\*. Системы ПАК-ПЭГ в воде при малых ионных силах и ПМАК-ПВПД в 60%-ном водном метаноле сильно опалесцируют из-за значительной агрегации частиц поликомплексов; скорость седиментации этих агрегатов резко возрастает, и это не дает возможности корректно интерпретировать полученные результаты. При исследовании систем ПАК-ПЭГ и ПАК-ПВПД в воде без добавок нейтральных солей наблюдаются

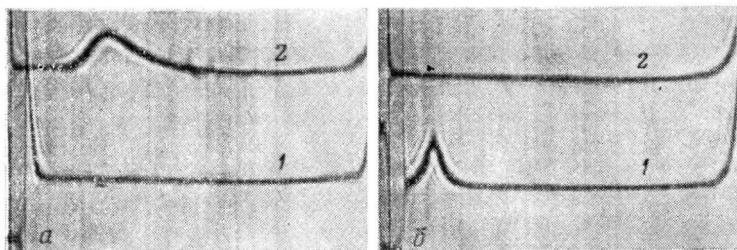


Рис. 4. Седиментограммы для системы ПАК – ПВПД в водном растворе 0,002 н. NaCl при  $\beta=0$  (1), 0,25 (2)

*a* — во время набора скорости вращения ротора 56 100 об/мин.; *б* — продолжение опыта *a* при 56 100 об/мин., время центрифугирования 10 мин.

качественно те же картины, что и на рис. 3 и 4, однако скорость седиментации ПАК при этом настолько мала, что за разумное время эксперимента не удавалось наблюдать отрыва пика этой поликислоты от мениска. К тому же если скорость седиментации поликомплекса ПАК-ПВПД и в этих условиях остается относительно высокой, то скорость седиментации поликомплекса ПАК-ПЭГ в воде мала и на основании полученных для этой системы данных трудно было дать их однозначное толкование.

Из приведенных результатов следует, что в одной и той же системе, но в разных растворителях (ПМАК – ПЭГ в воде или 60%-ном водном метаноле), либо в одном и том же растворителе, но в разных системах (ПМАК – ПЭГ, ПМАК – ПВПД и ПАК – ПВПД в воде) наблюдаются совершенно различные типы распределений олигимера между матрицами. При одних условиях распределение унимодально, т. е. олигомер распределен между матрицами по случайному закону (ПМАК – ПЭГ в 60%-ном водном метаноле, ПАК – ПВПД в воде). При других условиях олигомер распределяется между матрицами по принципу «все или ничего» (ПМАК – ПЭГ и ПМАК – ПВПД в воде и 30%-ном водном метаноле). В этих условиях совокупность олигомеров, ассоциированных с матрицей, представляет собой высокооперативную систему, что находит отражение и в свойствах поликомплексов. Так, в воде температурные интервалы образования – разрушения поликомплексов ПМАК – ПЭГ весьма узки [14].

Универсальная модель, объясняющая кооперативность системы олигомеров, ассоциированных с матрицей, предложена Бирштейн и сотр. [18]. Эта модель базируется на очевидном положении, что достаточно регулярная последовательность связей между звеньями двух макромолекул обуславливает практически полную потерю гибкости этих макромолекул, и рассматривает поведение цепей, состоящих из гибких (свободная матрица)

\* Здесь следует оговорить, что, по данным работы [8], имеющихся к настоящему моменту экспериментальных данных недостаточно для утверждения, что поликомплекс ПМАК-ПЭГ в 60%-ном метаноле имеет ту же структуру, что и поликомплексы ПМАК-ПЭГ в воде или водно-метанольных смесях до 30% метанола.

и жестких (комплекс) участков, причем вследствие обратимости реакции (1) жесткие участки (цепочки олигомера) могут перемещаться вдоль цепи, а также переходить с одной цепи на другую. Существенное различие в жесткости свободных и закомплексованных участков матрицы при достаточно высоких (соизмеримых или больших  $kT$ ) энергиях взаимодействия звеньев двутяжной цепи («объемные взаимодействия») являются необходимым и достаточным условием для реализации распределения по принципу «все или ничего», если только разница в длинах олигомера и матрицы не слишком велика.

В изученных нами системах гибкость исходных макромолекул ПМАК в фиксированной конформации уже мала. Поэтому системы ПМАК — ПЭГ и ПМАК — ПВПД в воде и 30%-ном водном метаноле, для которых экспериментально обнаружено распределение по принципу «все или ничего», в меньшей степени удовлетворяют модели Бирштейн и сотр., чем системы, в которых матрицей являются ПАК в воде или ПМАК в 60%-ном водном метаноле. Для последних, однако, диспропорционирование на две фракции экспериментально не обнаружено, хотя образование компактных частиц поликомплексов из олигомеров и матриц во всех изученных нами случаях [13] указывает на достаточно высокую (по крайней мере соизмеримую с  $kT$ ) энергию «слипания» закомплексованных участков. Следовательно, в исследованных системах должен существовать по меньшей мере еще один фактор, вносящий решающий вклад в диспропорционирование.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что распределение по принципу «все или ничего» реализуется только в тех из исследованных систем, где макромолекулы матриц в исходном состоянии находятся в фиксированной конформации (ПМАК в воде и 30%-ном водном метаноле).

Ранее в работах [7, 8] было обнаружено, что в воде при очень малых средних степенях заполнения матриц ПМАК олигомерами ПЭГ или ПВПД, когда появление в системе фракции из полностью заселенных олигомером матриц энтропийно невыгодно и цепочки олигомера распределяются между матрицами более или менее случайно, наблюдается некоторое разрыхление компактной конформации ПМАК, выражющееся в увеличении константы диссоциации этой поликислоты и ее внутримолекулярной подвижности. Это происходит потому, что олигомер, ассоциируя с матрицей, разрушает конформацию последней на участке несколько большей длины, чем занимает сам [7]; следует отметить, что посадка одной или небольшого числа олигомерных цепочек на макромолекулу матрицы, когда большая часть этой матрицы еще свободна от олигомера, не приводит в рассматриваемом случае к полному разрушению конформации матрицы, так как это привело бы к появлению в системе фракции частиц с пониженным значением средневзвешенного времени релаксации, что не наблюдается в опыте [19]. Посадка изолированной цепочки олигомера на матрицу требует дополнительной затраты энергии на разрушение конформации соседних участков матрицы, не связанных с олигомером. Дополнительные затраты энергии оказываются меньше, если олигомерные цепочки располагаются рядом, а это равносильно тому, как если бы между концами олигомеров, расположенных рядом на матрице, существовало взаимодействие.

Совокупность изложенных фактов находится в хорошем соответствии с выводами, сделанными Барановским и Паписовым [20] при анализе модели, учитывающей разрушение исходной фиксированной конформации матрицы в реакциях образования поликомплексов из олигомеров и матриц в качестве решающего фактора диспропорционирования.

Авторы благодарят В. Я. Черняка за помощь в постановке экспериментов по скорости седиментации и обсуждение результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, В. Я. Черняк, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 1364, 1971.
  2. Е. В. Anufrieva, T. M. Birnstein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptitsyn, T. V. Sheveleva, J. Polymer Sci., C 16, 3519, 1968.
  3. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
  4. В. А. Карин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 29, 133, 1967.
  5. А. И. Григорьев, Л. А. Волков, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., Б11, 232, 1969.
  6. А. И. Григорьев, Л. А. Волков, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., А12, 1363, 1970.
  7. И. М. Паписов, Е. И. Сергиева, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 397, 1973.
  8. Е. И. Сергиева, Диссертация, 1973.
  9. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
  10. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
  11. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
  12. C. Ruetu, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 386, 1962.
  13. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 941, 1972.
  14. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, Е. И. Сергиева, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А16, 1133, 1974.
  15. И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова, Н. К. Аерамчук, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 2003, 1973.
  16. J. Ferguson, S. A. D. Shah, Europ. Polymer J., 4, 343, 1968.
  17. И. М. Паписов, Н. А. Некрасова, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 214, 861, 1974.
  18. Т. М. Бирштейн, А. М. Ельяшевич, Л. А. Моргенштерн, Высокомолек. соед., Б14, 487, 1972.
  19. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
  20. В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 217, 123, 1974.
-