

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛ
ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*E. И. Рюмцев, И. Н. Штениникова, Н. В. Погодина,
Т. В. Пекер*

Изучены гидродинамические и электрооптические свойства молекул полибутилизоцианата (ПБИЦ) *. Показано, что изменение содержания ПФФ в растворах (до 20%) приводит к обратимому пятикратному изменению равновесной жесткости макромолекул ПБИЦ. Сворачивание молекулярных цепей ПБИЦ при увеличении концентрации ПФФ в растворе обусловлено влиянием ароматической компоненты растворителя на механизм сопряжения в основной цепи исследованного полимера. Установлено, что наблюдаемые конформационные превращения в цепях ПБИЦ нельзя отождествлять с переходом типа спираль — клубок в синтетических полипептидах.

Изучение структуры и конформационных свойств полиалкилизоцианатов с использованием различных методов исследования показало, что для их молекул характерна исключительно высокая жесткость и упорядоченность внутримолекулярной структуры [1—9]. Уже в первых работах [4, 6] было установлено, что жесткая вытянутая конформация цепи алифатических производных полизоцианатов исчезает при растворении полимера в столь сильном растворителе, как дихлоруксусная кислота. При подробном исследовании [10] свойств растворов полибутилизоцианата оказалось, что в дихлоруксусной кислоте конформационные изменения молекул сопровождаются необратимой деструкцией последних, приводящей к резкому уменьшению молекулярной массы полимера. Позднее, при изучении вязкости ПБИЦ было отмечено [11] существенное влияние состава смешанного растворителя (тетрахлорметан — пентафторфенол) на относительную вязкость раствора. Одновременное определение молекулярной массы (ММ) фракций ПБИЦ, полученных переосаждением из смешанного растворителя, содержащего 6% ПФФ, показало, что значение ММ не изменяется при вариации состава растворителя в указанных пределах. Это позволило сделать вывод о том, что уменьшение вязкости не связано с деструкцией полимера. Полученные результаты интерпретировали как возможный конформационный «фазовый» переход, аналогичный хорошо известному переходу спираль — клубок в полипептидах [12].

Для однозначного вывода о наличии конформационных превращений в макромолекулах полиалкилизоцианатов при изменении состава растворителя принципиальное значение имеет вопрос об обратимости этого явления. С учетом сказанного, в настоящей работе проведено исследование влияния состава смешанного растворителя (тетрахлорметан — пентафторфенол) на конформацию молекул ПБИЦ с использованием явлений, весьма чувствительных к конформационным превращениям полимерных молекул — двойного лучепреломления в потоке и электрическом поле.

* В смешанных растворителях тетрахлорметан — пентафторфенол (ПФФ).

При выполнении эксперимента существенное внимание было обращено на стабильность растворов и обратимость в изменениях гидродинамических и электрооптических свойств растворов при изменении состава смешанного растворителя.

Исследования выполнены с использованием фракции ПБИЦ, молекулярная масса которой, определенная по коэффициентам поступательной диффузии и седиментации, $M_{SD}=2,3 \cdot 10^5$. Концентрация полимера в растворах изменялась от 10^{-3} до 10^{-5} г/см^3 . Для контроля за обратимостью изменения вязкости и двойного лучепреломления в электрическом и механическом полях мы использовали два способа приготовления растворов. Первый способ — это добавление ПФФ в раствор ПБИЦ в чистом тетрахлорметане (раствор I). Второй — приготовление исходного раствора полимера в смешанном растворителе с определенным содержанием ПФФ и дальнейшее понижение этого содержания добавлением в раствор тетрахлорметана (раствор II). При этом наиболее важное значение, по нашему мнению, имеют результаты, полученные с использованием растворов II, поскольку они непосредственно иллюстрируют возможность (или невозможность) восстановления уникальных конформационных свойств молекул ПБИЦ в чистом тетрахлорметане. По этой причине в работе обсуждаются главным образом экспериментальные данные, полученные с использованием растворов II. Стабильность растворов в широкой области концентраций смешанного растворителя контролировали изучением зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c растворов от времени.

Оказалось, что при объемных концентрациях ПФФ до 20—25% приведенная вязкость растворов ПБИЦ во времени остается практически постоянной. При больших добавках ПФФ наблюдается уменьшение вязкости растворов во времени. На рис. 1 приведена зависимость характеристической вязкости раствора ПБИЦ от процентного содержания ПФФ, где кривая 1 соответствует зависимости $[\eta]$, полученной для растворов I и II. Из графика видно, что точки, соответствующие раствору I и II, совпадают, если растворитель содержит $\leq 20\%$ ПФФ. Это значит, что в этих условиях возможно полное восстановление значения вязкости растворов. Напротив, при большем содержании ПФФ ($\sim 30\%$) относительная и, следовательно, характеристическая вязкость раствора, как отмечалось выше, убывали во времени. При этом для растворов II, содержащих в исходном состоянии 34% ПФФ, не было обнаружено полного восстановления значения $[\eta]$ (кривая 2). По-видимому, это может быть связано с частичной деструкцией полимера. Поэтому в данной работе экспериментальные исследования были выполнены с растворами, содержащими $\leq 20\%$ ПФФ, т. е. в той области концентраций смешанного растворителя, где явление деструкции полимера заметным образом не сказывалось на полученных результатах. Отсутствие деструкции полимера контролировали также по молекулярной массе ПБИЦ непосредственно в смешанном растворителе (тетрахлорметан — ПФФ состава 95 : 5) по экспериментальным значениям $[\eta]$ и коэффициентам седиментации S . $M_{S(\eta)}=2,25 \cdot 10^5$ оставалась неизменной при переходе от тетрахлорметана к смешанному растворителю.

Таким образом, обратимые изменения характеристической вязкости растворов при вариации состава растворителя не связаны с деструкцией полимера, поскольку не сопровождаются изменением ММ и, следовательно, могут быть связаны с конформационными превращениями в макромолекулах. Наиболее полную и однозначную информацию о характере конформационных изменений в цепях ПБИЦ можно получить при рассмотрении динамо- и электрооптических свойств растворов данного полимера.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) измеряли с использованием визуальной оптической методики [13] в титановом динамооптиметре с внутренним ротором (высота ротора 3 см, зазор между статором и ротором 0,054 см). Во всех изученных растворах было обнаружено положительное по знаку двойное лучепреломление Δn , линейно зависящее от градиента скорости потока g . Из наклонов прямых $\Delta n=f(g)$ найдены значения приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно).

Изучение зависимости $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ от концентрации полимера с показало, что как в чистом тетрахлорметане, так и в смешанном растворителе

($\text{CCl}_4 + 5\%$ ПФФ) практически отсутствует зависимость приведенного ДЛП от c . Это непосредственно свидетельствует о том, что изучаемые эффекты имеют молекулярную природу и не связаны с образованием надмолекулярных частиц или комплексообразованием при изменении концентрации полимера в растворе или состава смешанного растворителя.

В таблице приведены значения $[\Delta\eta/g(\eta - \eta_0)]_{c \rightarrow 0} = [n]/[\eta]$, экстраполированные на нулевую концентрацию полимера, найденные в различных по составу растворителях. Как видно из представленных данных, отношение

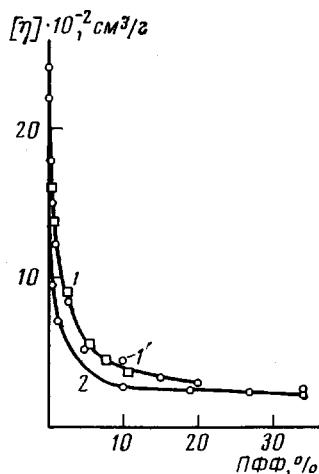


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ растворов ПБИЦ в смешанных растворителях тетрахлорметан – ПФФ от объемной доли ПФФ:

1, 1' – растворы I и II соответственно, содержащие <20% ПФФ, 2 – исходный раствор, содержащий 34% ПФФ

Рис. 2. Зависимость равновесной жесткости S/S_0 молекул ПБИЦ от состава смешанного растворителя CCl_4 –ПФФ:

1 – динамооптические данные, 2 – равновесные электрооптические свойства, 3 – дисперсия эффекта Керра

Рис. 3. Зависимость относительного электрического двойного лучепреломления от частоты электрического поля в смешанном растворителе CCl_4 –ПФФ. Номера кривых соответствуют объемной доле ПФФ в смеси (таблица)

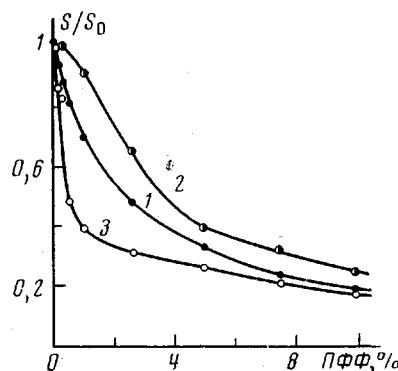


Рис. 2

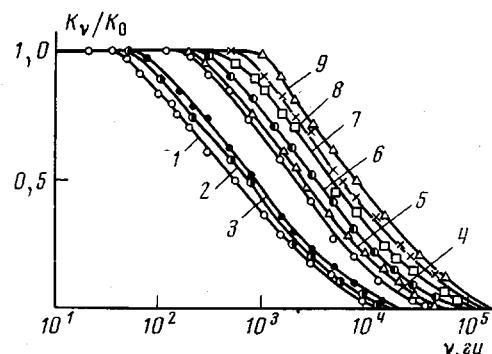


Рис. 3

$[n]/[\eta]$ резко увеличивается с уменьшением содержания в растворе ПФФ, приближаясь к соответствующим значениям $[n]/[\eta]$, найденным в CCl_4 . Это свидетельствует об обратимости не только гидродинамических (вязкости), но также и динамооптических свойств растворов.

В области $M=2,3 \cdot 10^5$ молекулярные цепи ПБИЦ имеют конформацию, близкую к гауссову клубку [4–6, 9]. Это позволяет считать найденные значения $[n]/[\eta]$ близкими к «гауссову» значению и, следовательно, дает возможность с использованием формулы Куна [14]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n^2+2)^2}{45kTn} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

найти оптическую анизотропию сегмента цепи $(\alpha_1 - \alpha_2)$, где n – показатель преломления, k и T – постоянная Больцмана и температура.

Если считать, что при уменьшении содержания ПФФ в растворе оптическая анизотропия мономерного звена Δa для ПБИЦ не изменяется, то наблюдаемое увеличение анизотропии сегмента $\alpha_1 - \alpha_2 = S\Delta a$, очевидно, вызвано изменением S (число мономерных звеньев в сегменте Куна), т. е. связано с увеличением равновесной жесткости молекул ПБИЦ. Соответствующее относительное изменение $S/S_0 = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_0$, полученное из динамооптических данных, представлено кривой I, рис. 2 ($S_0 = 600$ —

**Гидродинамические, оптические и электрические характеристики ПБИЦ
в смешанных растворителях CCl_4 – пентафторфенол**

№ п/п	Объемная доля ПФФ, %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, cm^3/g	$[\eta] \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^7$, $cm^5/g \cdot s$	$\bar{\tau} \cdot 10^4$, сек.	F	$(\bar{v}^2)^{1/2}$, $deba$
1	0	24	240	18	2,6	0,39	2370
2	0,07	—	—	17	—	—	—
3	0,12	19	224	16,5	2,1	0,39	2340
4	0,26	18	212	15,7	2,0	0,39	2350
5	0,5	14	195	15,4	0,8	0,76	2440
6	1,0	12,2	170	11,3	0,65	0,83	2250
7	2,6	9,5	110	5,4	0,45	0,92	1900
8	5,0	5,1	80	2,3	0,35	0,64	1470
9	7,5	3,5	55	1,3	0,25	0,63	1330
10	10	3,6	46	0,8	0,20	0,83	1170

равновесная жесткость молекул ПБИЦ в тетрахлорметане [6, 9]). Как видно из приведенных результатов, равновесная жесткость молекулярных цепей ПБИЦ существенно зависит от состава смешанного растворителя, резко уменьшаясь с увеличением содержания в растворе ПФФ.

Таким образом, наблюдаемые обратимые изменения оптической анизотропии макромолекул ПБИЦ в смешанных растворителях могут быть объяснены изменением степени свернутости молекулярных цепей, а следовательно, и степени внутримолекулярной упорядоченности [17] при вариации состава растворителя. Однако анализ полученных экспериментальных данных указывает на то, что рассматриваемые конформационные изменения в цепях ПБИЦ не являются внутримолекулярным переходом, при котором макромолекулы утрачивают свойства жесткокепчного полимера. К такому заключению приводит найденный интервал изменения S . Даже минимальное значение $S=120$ при содержании в растворе 10% ПФФ является величиной, типичной для жесткокепчных полимеров [15]. Сделанные выше выводы подтверждаются при рассмотрении электрооптических свойств тех же растворов.

Электрическое ДЛП (эффект Керра) изучали визуальным методом [16] с использованием синусоидальных электрических полей. В качестве источника напряжения с амплитудой до 300 в служил звуковой генератор, работающий в области частот 20 гц – 200 кгц. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную кювету длиной 3 см с расстоянием между титановыми электродами 0,25 мм.

При всех изученных составах смешанного растворителя и концентрациях полимера в растворах было обнаружено положительное по знаку электрическое двойное лучепреломление Δn_E , возрастающее пропорционально квадрату напряженности электрического поля E^2 . Линейная зависимость $\Delta n_E=f(E^2)$ в исследованной области E свидетельствует о молекулярном характере явления при исследованных концентрациях ПФФ. Из наклонов прямых $\Delta n_E=f(E^2)$ найдены константы Керра $K=\Delta n_E/cE^2$. Постоянство K при изменении c также указывает на молекулярную природу наблюдаемого эффекта Керра и отсутствие комплексообразования или агре-

гации полимера в исследованных растворах. Значения $K_0 = K_{c \rightarrow 0}$, экстраполированные на нулевую концентрацию полимера ($c \rightarrow 0$), приведены в таблице и могут быть использованы для характеристики конформационных изменений в макромолекулах ПБИЦ при увеличении содержания ПФФ в растворе. Постоянная Керра K_0 резко падает с увеличением концентрации ПФФ. Это уменьшение выражено значительно резче, чем соответствующие изменения $[n]/[\eta]$ (таблица). Последнее объясняется тем, что изменение $[n]/[\eta]$ вызвано лишь уменьшением оптической анизотропии статистического сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$), тогда как K_0 зависит еще и от значения молекулярного дипольного момента μ . Используя соотношение для K_0

$$K_0 = \frac{2\pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{1215 n M} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\overline{\mu^2}}{(kT)^2} \quad (2)$$

и $[n]/[\eta]$ (1), справедливые для гауссова клубка, можно получить выражение

$$\frac{K_0}{[n]/[\eta]} = \frac{N_A}{90kT} (\epsilon + 2)^2 \frac{\overline{\mu^2}}{M}, \quad (3)$$

позволяющее оценить среднеквадратичное значение дипольного момента $\overline{\mu^2}$ из экспериментальных значений K_0 и $[n]/[\eta]$ (ϵ — диэлектрическая постоянная раствора, N_A — число Авогадро). Значения $(\overline{\mu^2})^{1/2}$, полученные с использованием формулы (3), приведены в таблице. Дипольные моменты молекул ПБИЦ хотя и уменьшаются с увеличением содержания ПФФ в растворе, но даже при концентрации 10% ПФФ составляют тысячи дебаев. Последнее, как известно, также характерно лишь для жесткоцепных полимеров [15, 17]. Поскольку для жестких гауссовых цепей значение $\overline{\mu^2}/M$, найденное из электрооптических данных, равно [18]

$$\overline{\mu^2}/M = S \frac{\mu_0^2}{M_0} \quad (4)$$

(где μ_0 — составляющая дипольного момента мономерного звена в направлении молекулярной цепи, M_0 — молекулярная масса звена), то экспериментальное отношение $K_0 / ([n]/[\eta])$ может быть также использовано для характеристики соответствующего изменения S . Относительные значения S/S_0 , найденные с использованием формул (3) и (4), а также $\mu_0 = 1,8$ дебая [9] и $M_0 = 99$, приведены на рис. 2 (кривая 2).

Существенные сведения о характере конформационных изменений в молекулах ПБИЦ могут быть получены при рассмотрении неравновесных электрооптических данных частотной зависимости эффекта Керра. Дисперсионные явления были обнаружены при всех составах растворителя, что иллюстрируется экспериментальными данными рис. 3, где приведены зависимости относительного электрического двойного лучепреломления K_v/K_0 от частоты поля v . Кривые дисперсии эффекта Керра с увеличением концентрации ПФФ в растворе смещаются в сторону больших частот, что однозначно указывает на соответствующее уменьшение гидродинамических размеров молекул ПБИЦ. При этом представляется важным сохранение формы дисперсионных кривых при всех составах растворителя. Это значит, что уменьшение размеров (сворачивание) молекул не сопровождается изменением полидисперсности образца, к которой, как неоднократно отмечалось [9, 19], форма дисперсионных кривых рис. 3 является весьма чувствительной характеристикой. Количественная оценка времен дипольной релаксации τ по формуле Дебая

$$K_v/K_0 = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1} \quad (5)$$

с использованием низко- и высокочастотных участков дисперсионных кри-
вых показывает, что ширина спектра времен релаксации практически не
зависит от состава смешанного растворителя. Это еще раз иллюстрирует
тот факт, что конформационные изменения в молекулярных цепях не со-
провождаются их деструкцией.

Экспериментально найденные (с использованием данных рис. 3 и фор-
мулы (5)) значения $\bar{\tau}$, вычисленные при $K_v / K_0 = 0,5$, представлены в таб-
лице. При изменении состава растворителя они уменьшаются в 20 раз.
При этом изменение $\bar{\tau}$ хорошо коррелирует с изменением характеристи-
ческой вязкости растворов. Действительно, теоретические значения коэф-
фициента F , связывающего $[\eta]$ и $\bar{\tau}$ общим соотношением

$$[\eta] = F \frac{2RT}{M_{\eta_0}} \bar{\tau}, \quad (6)$$

должны возрастать при свертывании макромолекулы, что является следст-
вием изменения характера гидродинамического взаимодействия при пере-
ходе от статистического клубка с меньшей степенью свернутости к клубку
более свернутому (уменьшение эффекта протекаемости). Для гауссова
клубка $F=0,25$, для сферы $F=0,5$ [13]. Именно такое увеличение значе-
ний F , вычисленных по формуле (6) при возрастании концентрации ПФФ
в растворе, иллюстрируют данные, представленные в таблице. Полученный
результат показывает, что характер гидродинамического взаимодействия
при сворачивании макромолекул ПБИЦ изменяется в соответствии с тео-
риями, учитывающими это изменение.

С другой стороны, экспериментально найденная корреляция между $[\eta]$
и $\bar{\tau}$ также является типичным свойством жесткоцепных полимеров, харак-
теризующим высокую кинетическую жесткость их молекулярных це-
пей [15]. Изменение равновесной жесткости молекул ПБИЦ при вариации
состава смешанного растворителя можно оценить из гидродинамических
данных. Для гауссова клубка длина сегмента Куна A однозначно связана
со среднеквадратичным расстоянием между концами цепи \bar{h}^2 и ее контур-
ной длиной L

$$A = S\lambda = \bar{h}^2 / L, \quad (7)$$

где λ — длина мономерного звена в направлении основной цепи. При по-
стоянном значении L (или молекулярной массе) для непротекаемого
гауссова клубка $\tau \approx (\bar{h}^2)^{1/2}$ или в соответствии с формулой (7) $S \approx (\tau)^{1/2}$. На
рис. 2 (кривая 3) представлено относительное изменение S/S_0 , найденное
с использованием $\bar{\tau}$, полученных из дисперсии эффекта Керра

$$S/S_0 = (\bar{\tau} / \bar{\tau}_0)^{1/2}, \quad (8)$$

где $\bar{\tau}_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ сек. — время релаксации молекул ПБИЦ в тетрахлорме-
тане. Кривые рис. 2, полученные с использованием различных эксперимен-
тальных методов, несколько отличаются. Очевидно, это связано с неполной
адекватностью используемой модели для описания гидродинамических и
электрооптических свойств цепи. Это в первую очередь относится к пред-
положению о выполнении гауссовых свойств для молекул ПБИЦ
 $M=23 \cdot 10^4$. Действительно, на это указывают заметные отличия кривых
рис. 2 при малом содержании ПФФ в растворе. В этих условиях наиболее
вероятны отклонения от конформации гауссова клубка за счет наибольшей
равновесной жесткости цепей. Напротив, при увеличении концентрации
ПФФ в растворе и сворачивании макромолекул ПБИЦ значения S/S_0 , соот-
ветствующие различным кривым, отличаются существенно меньше.

Однако наиболее важным представляется другое — при всех составах
смешанного растворителя равновесная жесткость молекул ПБИЦ остается
весьма высокой. Наименьшее значение составляет >100 мономерных

звеньев в сегменте. Это значит, что в рассматриваемых условиях молекулы ПБИЦ сохраняют основные свойства жесткоцепных полимеров и, следовательно, обсуждаемые конформационные изменения в молекулярных цепях ПБИЦ нельзя отождествлять с переходом типа спираль — клубок в полипептидах, поскольку с учетом последнего синтетические полипептиды становятся типичными гибкоцепными полимерами [19].

В связи с вышеизложенным, можно сделать некоторые замечания о природе жесткости цепей полиалкилизоцианатов. Как уже отмечалось ранее [4], присутствие алкильного радикала вместо атома водорода в боковой группе делает невозможной стабилизацию жесткости цепей полиалкилизоцианатов за счет внутримолекулярных водородных связей, т. е. исключает механизм жесткости, характерный для полипептидов в спиральной конформации. Поэтому и характер конформационных изменений, изучаемых в настоящей работе, как мы видели, существенно отличается от конформационных превращений в полипептидах. В некоторых работах [11] жесткость полиалкилизоцианатов предлагалось объяснить стерическими взаимодействиями боковых алкильных радикалов. Однако детальные исследования влияния этого фактора, проведенные на ряде полиалкилметакрилатов [20], полиалкилакрилатов [21] и других гребнеобразных полимерах [22] с длинными цепными и массивными боковыми группами показали, что стерические помехи между боковыми радикалами полимерной молекулы могут приводить к возрастанию жесткости основной цепи не более чем в 2—3 раза. Сказанное относится даже к кристаллоподобным цепным молекулам, в которых взаимодействия боковых групп особенно сильны и приводят к образованию внутримолекулярного жидкокристаллического порядка [22]. Поскольку равновесная жесткость основных цепей полиалкилизоцианатов может превосходить жесткость гибкоцепных полимеров в десятки и сотни раз, очевидно, что она не может быть вызвана взаимодействием боковых групп.

Наиболее характерной особенностью молекул полиалкилизоцианатов, которая отличает их от других полимеров, является то, что они построены из амидных групп, не разделенных по цепи другими атомами или их группами (найлон-1). Как было показано ранее [2, 4], именно в этой особенности структуры следует искать основную причину уникально высокой жесткости молекул полизоцианатов, поскольку в них квазисопряженность каждой амидной группы может распространяться на пару соседних с ней амидных групп, обеспечивая сопряженность и заторможенность вращения вдоль цепи.

В одной из работ [23] справедливость этой точки зрения была подвергнута сомнению на том основании, что авторам цитируемой работы методом электрического дихроизма не удалось обнаружить заметной делокализации электронов вдоль по цепи. Однако такую аргументацию нельзя считать убедительной, поскольку степень делокализации электронов, которая недостаточно проявляется в явлении дихроизма, может оказаться достаточной для того, чтобы обеспечить заторможенность вращения в цепи, наблюдавшуюся на опыте.

Более существенное значение, по нашему мнению, имеет тот факт, что замена алифатического радикала в боковой цепи полизоцианата на пространственно более объемный ароматический (политолилизоцианат) снижает жесткость цепи до значения, свойственного обычным гибкоцепным полимерам [4, 6]. Этот факт можно объяснить только тем, что ароматический цикл боковой группы изменяет электронную структуру молекулы, ослабляя сопряжение в основной цепи. Это объяснение находит прямое подтверждение в спектроскопических данных [24].

Таким образом, представление о том, что уникально высокая равновесная (и кинетическая [15]) жесткость молекул полиалкилизоцианатов есть следствие резонансного взаимодействия и сопряжений в их цепях, следует считать наиболее оправданным. В свете изложенного, увеличение сверну-

тости молекулярной цепи ПБИЦ при добавлении в раствор ПФФ можно рассматривать как результат ослабления сопряжения в молекулах полимера при увеличении содержания ароматической компоненты в растворителе. Авторы приносят благодарность П. Н. Лавренко и А. А. Горбунову за измерение констант седиментации.

Ленинградский государственный
университет
им. А. А. Жданова

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
2. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A3, 933, 1965.
3. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetter, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. А. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
5. A. J. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
6. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
7. B. R. Jennings, B. L. Brown, Europ. Polymer J., 7, 805, 1971.
8. R. J. Lochhead, A. M. North, J. Chem. Soc., Faraday II, 68, 1089, 1972.
9. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, F. M. Aliev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
10. И. Н. Штеникова, Т. В. Дякина, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., Б14, 99, 1972.
11. L. J. Fetter, Polymer Letters, 10, 577, 1972.
12. P. Doty, J. T. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 78, 498, 1956.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
14. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
15. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
16. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксперимент. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
17. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
18. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 205, 328, 1972.
19. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., А9, 1575, 1967.
20. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
21. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
22. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, E. V. Korneeva, B. A. Krentsel, Ju. B. Amerik, Europ. Polymer J., 9, 481, 1973.
23. T. C. Troxell, H. A. Scheraga, Macromolecules, 4, 519, 528, 1971.
24. В. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.