

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 5

УДК 541(127+64) : 547.458.81

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА ПОСРЕДСТВОМ СОЛЕЙ Со(III). КИНЕТИКА РЕАКЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ

*В. И. Курлянкина, С. И. Кленин, С. Я. Любина,
В. А. Молотков, А. В. Троицкая, И. А. Стрелина*

Изучена кинетика привитой полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) на целлюлозу посредством солей Со(III). Определены отношения констант скоростей роста и обрыва привитых цепей, констант скоростей инициирования привитых цепей и окисления целлюлозных радикалов Со(III). Исследование кинетики реакции, а также изучение вязкости, седиментации, диффузии и двойного лучепреломления растворов сополимеров трибутират целлюлозы с ПМВП позволило математически описать реакцию прививки и расшифровать структуру получающихся сополимеров (3–5 привитых цепей с молекуллярной массой $5 \cdot 10^3$ – 10^5 на одну молекулу трибутират целлюлозы). Обсуждаются различия процесса прививки и свойств привитых сополимеров от природы прививаемых мономеров.

Ранее была изучена кинетика привитой полимеризации на целлюлозу акриламида [1] и исследовано строение образующихся сополимеров [2]. Представляло интерес выяснить, насколько общий характер носят полученные закономерности, как они зависят от природы мономера и как это сказывается на структуре макромолекул.

С этой целью изучали кинетику реакции привитой полимеризации на целлюлозу 2-метил-5-винилпиридинина (МВП) и исследовали строение и свойства полученных сополимеров гидродинамическими и оптическими методами.

В качестве исходных материалов использовали длинноволокнистый хлопок (Д), хлопковый линтер (Л), очищенные по стандартному методу, и гидратцеллюлозную пленку (П). МВП употребляли непосредственно после фракционной перегонки под вакуумом.

Реакцию проводили в условиях, близких к описанным ранее [1]: в водной среде, при содержании и реакционной смеси свободной H_2SO_4 (0,25 моль/л), под аргоном, при интенсивном перемешивании. Концентрации мономера и катализатора варьировали в пределах 0,2–0,8 моль/л и 0,05–6,0 ммоль/л соответственно, температуру от 0 до 10°. Образующийся гомополимер удаляли экстракцией 0,02 н. раствором H_2SO_4 .

Контроль за кинетикой реакции осуществляли по выходу сополимера целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином (Ц-ПМВП) и значениям молекуллярной массы привитого ПМВП, который выделяли гидролизом целлюлозной части сополимера последовательно 72 вес.% H_2SO_4 (20°, 24 часа) и 5 вес.% H_2SO_4 (100°, 10 час.).

Полученные сополимеры Ц-ПМВП нерастворимы ни в кадоксene, ни в органических растворителях. Путем этерификации целлюлозной части сополимера масляной кислотой по методу [3] с трифторуксусным ангидридом получали растворимые в органических растворителях сополимеры трибутират целлюлозы с ПМВП (ТБЦ-ПМВП). Реакцию этерификации проводили 5 час. при 40°; соотношение реагентов: на 1 моль целлюлозы – 7,4 моля масляной кислоты, 10,4 моля ангидрида трифторуксусной кислоты, 7,1 моля трифторуксусной кислоты. В аналогичных условиях проводили этерификацию образцов исходной целлюлозы, степень замещения эфиров (ТБЦ) составляла 2,93–2,97. (В процессе этерификации степень полимеризации

целлюлозной цепи уменьшалась в среднем в 1,5–2 раза, что учитывали при анализа процесса прививки.) Содержание ПМВП в сополимере ТБЦ-ПМВП определяли по поглощению света растворами сополимеров в хлороформе при $\lambda=270$ нм. Для исследованных образцов весовая доля x привитого ПМВП менялась от 15 до 71% (таблица).

Исследование седиментации, поступательной диффузии, характеристической вязкости, двойного лучепреломления в потоке растворов сополимеров ТБЦ-ПМВП, ТБЦ и ПМВП проведено в ДМФ, метилэтилкетоне (МЭК) и тетрахлорэтане (ТХЭ) с использованием аппаратуры и экспериментальных методов, описанных в работе [2].

Оценка полидисперсности проведена по стандартным отклонениям σ_s распределения по константам седиментации dc/ds [4]. Для всех исследованных сополимеров σ_s мало, и $M_z/M_w < 1,2-1,4$. Оценка композиционной неоднородности, проведенная по методу [5], показала также высокую однородность исследованных сополимеров по составу. О большой гомогенности сополимеров свидетельствовали и многочисленные попытки расфракционировать эти образцы по молекулярной массе или составу. Были использованы следующие пары растворитель – осадитель: МЭК – гексан, ацетон – гексан, ТГФ – гексан, ДМФ – серный эфир, ДМФ – вода, ацетон+этиловый спирт – серный эфир, МЭК – изопропанол, ТГФ+ацетон – гексан, ДМФ+МЭК – гексан. Во всех случаях при достижении критической концентрации осадителя в осадок выпадал весь образец.

В таблице приведены экспериментальные значения коэффициентов седиментации S_0 , диффузии D_0 , характеристической вязкости $[\eta]$ и удельной анизотропии $[\pi]/[\eta]$. Молекулярную массу M_{sp} исследованных образцов вычисляли по формуле Сведберга. Молекулярную массу ПМВП в диапазоне $(4-20) \cdot 10^3$ определяли на газовом осмотрометре *, а также по диффузионным [6] и вискозиметрическим [6, 7] измерениям. За исключением сополимера ТБЦ-ПМВП-Д4 (таблица), значения молекулярной массы, полученные из трех независимых измерений, удовлетворительно совпадали между собой.

Кинетика процесса. Сравнение кинетики привитой полимеризации на целлюлозу акриламида [1] с экспериментальными данными по МВП, полученными в данной работе, показывает, что процессы имеют как общие черты, так и существенные различия. Последнее принципиально важно для понимания роли целлюлозной основы и природы мономера в ходе реакции. Так, привитая полимеризация МВП протекает значительно медленнее чем акриламида, однако характер зависимости скорости реакции полимеризации v_n от концентрации реагентов сохраняется: скорость пропорциональна концентрации мономера $[M]$ и мало зависит от концентрации Со(III) (рис. 1, 2), причем увеличение последней даже снижает количество привитого полимера.

Молекулярная масса привитых цепей значительно ниже, чем у акриламида (таблица), однако в пределах точности эксперимента молекулярная масса боковой цепи M_b не зависит от времени реакции и определяется соотношением реагентов и температурой, подчиняясь закономерности, установленной на акриламиде

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o [\text{Co(III)}]}{k_p [M]} + \frac{k_n}{k_p},$$

где \bar{P} – средняя степень полимеризации ПМВП, k_p , k_o и k_n – константы роста, обрыва и передачи цепи на мономер соответственно (рис. 3).

Привитый ПМВП, подобно привитому полиакриламиду, имеет узкое ММР, характеризующееся $M_z/M_w = 1,2-1,4$.

Скорость инициирования v_n , определенная по числу привитых цепей в единицу времени, также не зависит от времени реакции. При варьировании концентрации мономера (0,20–0,80 моль/л) и Со(III) (0,20–4,00 ммоль/л) она изменяется в пределах $(0,20-2,14) \cdot 10^{-7}$ моль/г целлюлозы в минуту, причем аналогично акриламиду выполняется закономерность

$$\frac{1}{v_n} = \frac{1}{k_u [\Pi] [\text{Co(III)}]} + \frac{k_o'}{k_u [M] k_n [\Pi]}$$

* Авторы выражают благодарность Т. И. Гармоновой за измерения молекулярной массы трех образцов ПМВП на газовом осмотрометре.

Основные молекулярные параметры привитых сополимеров ТБЦ – ПМВП

Исследуемые образцы и их обозначение *	Условия реакции			ПМВП x, %	[η] · 10 ⁻²			D · 10 ⁷	S · 10 ¹³	k _{M_{cop}} · 10 ⁻⁸	M _a · 10 ⁻⁴	M _b · 10 ⁻³	n	P _c · 10 ⁻¹	[η]/[η] · 10 ¹⁰		(α _D - α _F) · 10 ²⁵ в ДМФ		
	[M], моль/л	[Co(III)], ммоль/л	Время, часы		ДМФ	МЭК	ТХЭ								m	дмф	тхэ		
ТБЦ – ПМВП – Д1	0,612	3,90	5	15	3,2	2,1	1,1	2,08	2,15	1,3	11	5	4	8	0,56	13,2	-1,4	168	
	Д2	0,612	1,90	5	17	5,2	2,9	1,5	1,20	2,42	2,5	20	11	4	13	0,75	17,6	-1,0	225
	Д3	0,612	0,18	5	18	9,2	9,0	4,2	0,62	4,77	9,4	77	45	4	51	0,68	11,6	-1,8	148
	Д4	0,612	0,60	5	21	7,0	5,7	3,1	0,78	3,50	5,5	44	22	5	24	0,85	15,5	-0,7	155
	Л1	0,585	0,16	6	24	6,5	5,5	2,2	2,20	13,50	4,1	31	40	2,5	34	0,99	14,5	-2,0	185
	П	0,566	0,10	4	28	2,9	2,1	1,2	3,30	10,90	2,4	17	70	1	46	1,21	19,0	-6,5	242
	Л2	0,586	0,16	21,5	52	2,7	2,3	2,0	2,13	8,50	3,8	18	50	4	12	3,40	23,0	-2,8	293
	Л3	0,586	0,05	80	71	3,0	Не растворяется		0,90	3,50	4,8	14	100	3,4	11	7,60	32,0	Не растворяется	407
	ТБЦ – Д	--	--	--	--	6,7	2,8	--	--	7,4	74	--	--	--	--	8,0	-2,8	101	
Л	--	--	--	--	6,6	7,5	3,0	1,5	15,50	7,8	78	--	--	--	--	8,0	-2,8	101	
	П	--	--	--	--	2,8	2,5	1,3	3,8	8,30	2,1	21	--	--	--	7,0	-2,8	89	

* ТБЦ – ПМВД – Д, ТБЦ – ПМВП – Л, ТБЦ – ПМВП – П – сополимеры, полученные на основе длинноволокнистого хлопка, хлопкового линтера и гидратцеллюлозной пленки; ТБЦ – Д, ТБЦ – Л и ТБЦ – П – эфиры, полученные на основе соответствующих целлюлозных материалов.

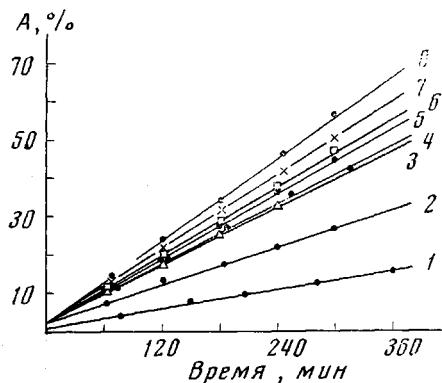


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода привитого сополимера Ц – ПМВП ($A, \%$ от веса исходной целлюлозы) от времени реакции при $[M]=0,228$ (1), $0,404$ (2), $0,612$ (3–7) и $0,76$ моль/л (8); $[Co(III)]=4,1$ (1, 2, 4, 8), $6,6$ (3), $2,0$ (5), $0,7$ (6), $0,3$ ммоль/л (7)

Рис. 2. Зависимость скорости привитой полимеризации МВП от концентрации мономера (1) и Co (III) (2)

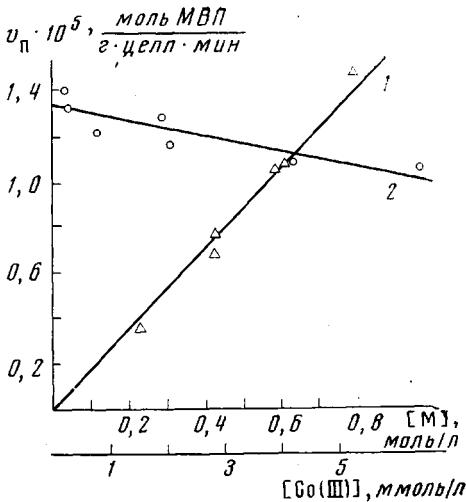


Рис. 2

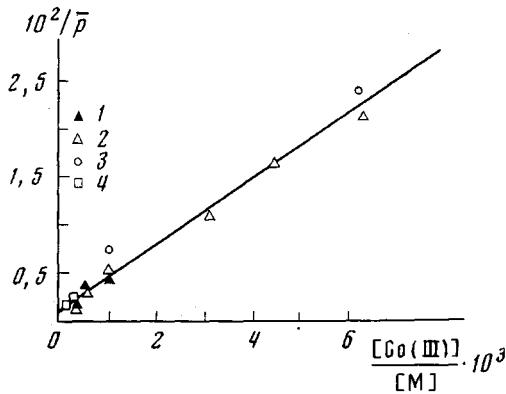


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{p}$ для привитого ПМВП от $[Co(III)]/[M]$ при $[Co(III)]=0,22$ моль/л и $[M]=0,23-0,78$ моль/л (1); $[M]=0,612$ моль/л и $[Co(III)]=0,18-3,9$ ммоль/л (2-4) по данным $[\eta]$ (1, 2), газовой осмометрии (3), диффузии и седиментации (4)

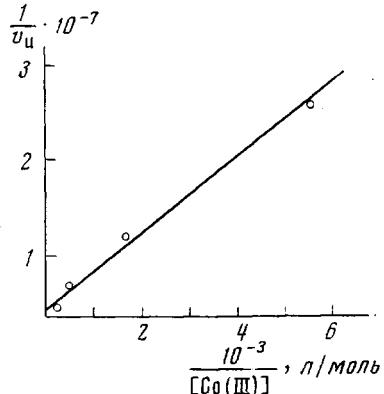


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $1/v_u$ от $1/[Co(III)]$ при $[M]=0,612$ моль/л (v_u выражено в молях ПМВП на грамм целлюлозы в минуту)

где k_u — константа скорости образования целлюлозных радикалов, k_o' — константа скорости их гибели за счет окисления ионами Co(III); $[\Pi]$ — эффективная концентрация целлюлозы, пропорциональная ее весу (рис. 4).

Общий вид закономерностей для v_p , v_u и M_b при реакции с МВП и акриламидом указывает, что на них мало влияет характер мономера и определяющим является природа основного полимера — целлюлозы и использованной инициирующей системы, когда ионы металлов переменной валентности способны играть роль основного агента обрыва роста цепи [1].

С другой стороны, определение соотношения констант элементарных реакций привитой полимеризации МВП на основании зависимостей $1/\bar{P}$ от

отношения концентрации Со(III) к концентрации мономера и $1/v_u$ от $1/[Co(III)]$ и $1/[M]$ (рис. 3 и 4) показало, что для МВП при 0° $k_p/k_o = -0,28 \pm 0,06$; $C_m = k_u/k_p = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$; $k_u/k_o' = (1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$, в то время как для акриламида соответствующие величины равнялись:

$$k_p/k_o = (0,24 \pm 0,6) \cdot 10^2; C_m = (3,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}; k_u/k_o' = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, различие в природе исследованных мономеров приводит к изменению физико-химических параметров реакции. Уменьшение на два порядка отношения k_p/k_o объясняет наблюдаемую низкую скорость привитой полимеризации МВП (рис. 1, 2) и снижение средней степени полимеризации привитых цепей в зависимости от условий с 700—3000 для поликариламида до 50—1000 для ПМВП (таблица). Средняя частота прививки, характеризуемая числом глюкозных звеньев основной цепи между соседними ветвями привитого сополимера P_c (таблица), при этом сохраняется ($k_u/k_o' \approx const$). Увеличение константы C_m для МВП характеризует большую скорость передачи цепи на мономер, что приводит к возрастанию выхода гомополимера до 20—25 %.

Из температурной зависимости скорости привитой полимеризации МВП (рис. 5) была определена энергия активации суммарного процесса, которая составляет 21,4 ккал/моль. Близкое значение полученной величины к энергии активации окисления целлюлозы ионами Со(III) (22,2 ккал/моль [1]) указывает, что стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция инициирования.

Исследование структуры и свойств сополимеров. Изучение гидродинамических и оптических свойств сополимера ТБЦ — ПМВП позволило из независимых измерений определить молекулярную массу сополимера ТБЦ — ПМВП M_{cop} и молекулярную массу боковой цепи M_b . Молекулярную массу целлюлозной основы в сополимере M_a и среднее число n привитых цепей ПМВП рассчитали из значения M_{cop} и M_b с учетом состава сополимера x . Кроме того, был рассчитан параметр m , равный отношению степени полимеризации привитых цепей к среднему числу звеньев основной цепи между соседними ветвями P_c .

Как видно из таблицы, молекулярные параметры полученных сополимеров изменяются в широком диапазоне в зависимости от условий полимеризации: молекулярная масса сополимера — от $940 \cdot 10^3$ до $130 \cdot 10^3$, молекулярная масса основы — от $770 \cdot 10^3$ до $100 \cdot 10^3$ (молекулярная масса исходной ТБЦ — $780 \cdot 10^3$), молекулярная масса привитых цепей — от $100 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$. Для большинства сополимеров n больше двух, что свидетельствует о графт-структуре сополимера. Повысить частоту прививки можно увеличением концентрации Со(II), мономера и времени реакции, однако, несмотря на то, что P_c меняется от 500 до 80, число n при этом возрастает всего до 4—5. Это связано с тем, что параллельно с привитой полимеризацией развиваются окислительные процессы, приводящие к снижению молекулярной массы основы. При этом величина m изменяется от 0,5 до 8,0, что для исследуемых сополимеров означает переход от «гребнеобразной» к «звездообразной» структуре, у которой длина боковой цепи сравнима или больше длины основного полимера. Следует отметить также, что, как и в случае акриламида [2], при прививке МВП не удается получить сополимеры с большей частотой боковых цепей, чем через каждые 100 ± 20 мономерных единиц целлюлозы. Объяснение этому факту, по-видимому, следует искать в надмолекулярной структуре нативной целлюлозы [8, 9].

В зависимости от типа структуры привитых сополимеров существенным образом отличаются и их гидродинамические характеристики, и в первую очередь $[\eta]$, как величина, наиболее чувствительная к разветвленности (например, образцы Д4 и Л3). На рис. 6 представлена зависимость $[\eta]$ от M_{cop} в двойном логарифмическом масштабе. Как и следовало ожидать, точки, относящиеся к «гребнеобразному» типу структур ($m \leq 1$) в пределах погрешности эксперимента, удовлетворительно ложатся на прямые, подчи-

няющиеся следующим соотношениям: $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,81 \pm 0,01}$ в МЭК и $[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-4} M^{0,71 \pm 0,01}$ в ТХЭ. Для образцов с $m > 1$ (Л2 и Л3) «звездообразной» структуры $[\eta]$ при том же значении $M_{\text{соп}}$ существенно меньше.

Интересно было сравнить зависимости $[\eta]$ от $M_{\text{соп}}$ с аналогичными данными для гомополимеров (рис. 6). Как было показано в [10], увеличение $[\eta]$ для ТБЦ при переходе от ТХЭ к МЭК вызвано изменением жесткости молекул ТБЦ, благодаря специальному взаимодействию с растворителем. Аналогичное изменение $[\eta]$ имеет место и для сополимеров ТБЦ — ПМВП, при этом в данном растворителе величина $[\eta]$ для сополимера больше, чем для ТБЦ той же молекулярной массы. Это свидетельствует о том, что при-

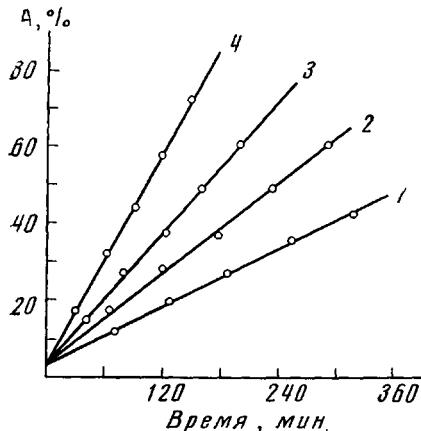


Рис. 5

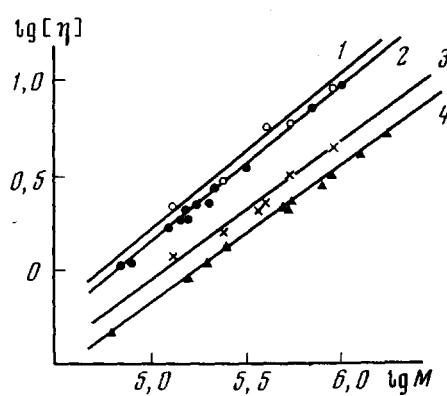


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость выхода привитого сополимера ($A, \%$ от веса исходной целлюлозы) от времени при $[M]=0,612 \text{ моль/л}$, $[\text{Co(III)}]=4,1 \text{ ммоль/л}$ и температурах 1,0 (1); 3,9 (2); 6,9 (3) и 10,3° (4)

Рис. 6. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ТБЦ — ПМВП в МЭК (1); ТБЦ в МЭК (2); ТБЦ — ПМВП в ТХЭ (3) и ТБЦ в ТХЭ (4)

вивка ПМВП на ТБЦ приводит к некоторому увеличению жесткости молекул ТБЦ. Объяснить этот экспериментальный рост повышением объемных эффектов у привитых сополимеров не представляется возможным, так как растворимость исследованных образцов в МЭК и ТХЭ значительно хуже, чем ТБЦ.

Обращают на себя внимание большие величины экспонент α в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$: 0,81 и 0,71 для МЭК и ТХЭ соответственно. Для исследованных до сих пор гребнеобразных структур привитых полимеров [2, 11] α мало отличались от 0,50, что свидетельствует о слабом термодинамическом взаимодействии и отсутствии протекаемости этих макромолекул молекулами растворителя. Можно предположить, что несовместимость ТБЦ и ПМВП в селективных растворителях (МЭК хороший растворитель для ТБЦ, но плохой для ПМВП; ТХЭ — наоборот) приводит к конформации макромолекул сополимера, частично протекаемой молекулами растворителя. Если сделанное предположение обосновано, то при переходе к хорошему растворителю для обоих компонент, составляющих привитой сополимер, α должен быть близким к 0,50. На рис. 7 приведена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для исследованных сополимеров ТБЦ — ПМВП в ДМФ (хороший растворитель для обоих компонент). Прямая, проведенная через экспериментальные точки, удовлетворяет соотношению $[\eta] = 9,8 \cdot 10^{-3} M^{0,50 \pm 0,01}$. Экспонента 0,50 в уравнении $[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-3} M^{0,50 \pm 0,01}$ получена также для привитых сополимеров целлюлозы с полиакриламидом в кадоксene [2], являющимся хорошим растворителем для обоих компонент (рис. 7). Оптическая анизотропия гомополимеров, входящих в состав ис-

следуемых полимеров, была детально изучена ранее [10, 12]. Собственная анизотропия сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$)₀ молекул ТБЦ и ПМВП равна $-300 \cdot 10^{-25}$ и $-34 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ соответственно. Несмотря на то, что гомополимеры растворимы в широком наборе растворителей, растворимость исследованных сополимеров значительно хуже из-за несовместимости компонент и сильно меняется при варьировании состава сополимера. Ограниченнная растворимость сополимеров не позволила подобрать для каждого сополимера растворитель, в котором инкремент показателя преломления $\partial n/\partial c = 0$, и найти величину ($\alpha_1 - \alpha_2$)₀ для сополимеров. Поэтому было проведено сравнительное изучение двойного лучепреломления растворов сополимеров и гомопо-

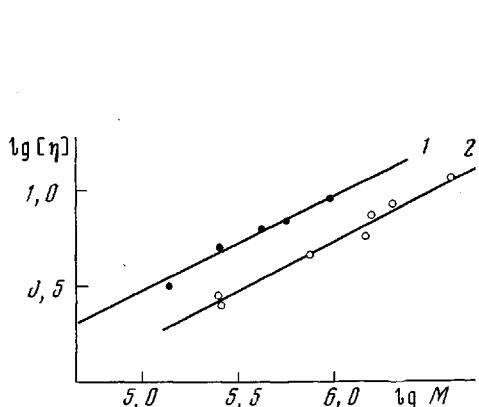


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ТБЦ – ПМВП в ДМФА (1) и сополимера целлюлоза – полиакриламид в кадоксене (2)

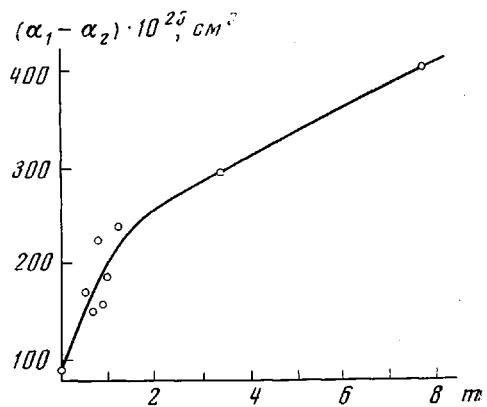


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от m для растворов сополимеров в ДМФ

лимеров в ДМФ. В ДМФ величина $\partial n/\partial c$ изменяется от 0,05 (ТБЦ) до 0,17 (ПМВП) с учетом вклада анизотропии макро- и микроформы [13]. Величина $[n]/[\eta]$ для всех исследованных образцов и разность поляризуемостей сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$, вычисленная по формуле Куна [12] из экспериментальных значений $[n]/[\eta]$, приведены в таблице. Из полученных данных видно, что в ДМФ величина $\alpha_1 - \alpha_2$ для ТБЦ равна $+90 \cdot 10^{-25}$, для ПМВП – $77 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, а для сополимеров эта величина положительна и возрастает с увеличением количества привитого ПМВП. Из рис. 8, на котором приведена зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ сополимеров от параметра m , видно, что повышение m приводит к увеличению значения $\alpha_1 - \alpha_2$ от $90 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для ТБЦ до $400 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для сополимеров с содержанием ПМВП до 70%, что свидетельствует о графт-структуре молекул сополимеров, так как положительная величина анизотропии молекул сополимеров (при отрицательной анизотропии молекул ПМВП) свидетельствует о том, что привитые цепи ПМВП в среднем направлены поперек цепи ТБЦ.

Следует заметить, что ДМФ является термодинамически хорошим растворителем как для ТБЦ, так и для ПМВП. В ТХЭ – хорошем растворителе для ПМВП и плохом для ТБЦ, удельная анизотропия имеет отрицательное значение, а величина $[n]/[\eta]$ (таблица) мало меняется с изменением m . Этот факт сам по себе интересен, но для его объяснения необходимы дополнительные исследования. Очевидно лишь то, что оптические свойства молекул сополимеров зависят от природы растворителя, которая влияет на совместимость компонент.

Таким образом, исследование оптических и гидродинамических свойств сополимеров ТБЦ – ПМВП показало, что, несмотря на сходство структур молекул сополимеров Ц – полиакриламид и ТБЦ – ПМВП, их поведение

в растворе определяется природой прививаемого мономера и взаимодействием составляющих компонент друг с другом и с растворителем.

Проведенное комплексное исследование кинетики реакции и структуры сополимеров Ц — полиакриламид и сополимеров ТБЦ — ПМВП убедительно подтвердило правильность предложенной общей схемы реакции прививки винильных мономеров на целлюлозу с помощью солей кобальта.

Показано, что сополимеры, полученные этим способом, имеют определенный тип привитой структуры, композиционно однородны по составу и обладают узким ММР. Привитые цепи также имеют узкое ММР. Определение физико-химических параметров реакции дало возможность регулировать ход процесса и получать сополимеры заданного строения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. A. Молотков, B. И. Курлянкина, C. И. Кленин*, Высокомолек. соед., *A14*, 2478, 1972.
2. *C. И. Кленин, С. Я. Любина, A. B. Троицкая, И. А. Стрелина, B. И. Курлянкина, B. A. Молотков*, Высокомолек. соед., *A17*, 1975, 1975.
3. *A. K. Хрипунов, O. P. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко*, Ж. прикл. химии, *43*, 2581, 1970.
4. *C. Я. Френкель*, Успехи физ. наук, *53*, 161, 1954.
5. *C. И. Кленин, B. H. Цветков, A. H. Черкасов*, Высокомолек. соед., *A9*, 1435, 1967.
6. *C. И. Кленин, B. Л. Мицдал, C. B. Бушин, B. H. Цветков*, Высокомолек. соед., *8*, 882, 1966.
7. *G. Garbuglio, L. Crescentini, A. Mula, G. B. Gechele*, Makromolek. Chem., *97*, 97, 1966.
8. *J. Manley*, J. Polymer Sci., *9*, A-2, 1025, 1971.
9. *S. Watanabe, J. Hayashi, T. Akahori*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *12*, 1065, 1974.
10. *C. Я. Любина, C. И. Кленин, И. А. Стрелина, A. B. Троицкая, B. И. Курлянкина, B. H. Цветков*, Высокомолек. соед., *A15*, 691, 1973.
11. *A. H. Черкасов, T. H. Осипова, C. И. Кленин*, Высокомолек. соед., *A10*, 1348, 1968.
12. *И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, B. E. Бычкова*, Высокомолек. соед., *B14*, 118, 1972.
13. *B. H. Цветков, B. E. Эскин, C. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.