

УДК 541.64

## К ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НЕОБРАТИМОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*С. И. Кучанов*

Развита количественная теория гомогенной необратимой интерсополиконденсации, когда интермономер имеет зависимые функциональные группы. Показано, что такой процесс может быть описан некоторой цепью Маркова и найдены параметры этой цепи, как функции от активностей и пропорции исходных мономеров. Впервые вычислена функция композиционного распределения поликонденсационных сополимеров, характеризующая их неоднородность по составу.

Широкое экспериментальное исследование и установление основных закономерностей необратимой (неравновесной) сополиконденсации в гомогенных системах, проведенное в последнее время на примере процессов акцепторно-катализитической полиэтерификации [1], в значительной мере стимулировало развитие количественной теории этого процесса [2–4]. Полученные в данной области теоретические и экспериментальные результаты хорошо коррелируют между собой [5], что подтверждает правильность основных предпосылок развиваемой теории. Недавно было показано [6], что любой процесс гомогенной необратимой сополиконденсации бифункциональных мономеров с неизменными активностями функциональных групп может быть описан в рамках теории цепей Маркова и были приведены значения параметров этой цепи, выраженные через пропорции и активности исходных мономеров. Последнее обстоятельство открывает принципиальную возможность для получения любой необходимой информации о молекулярной массе, составе и строении цепей сополимеров и, следовательно, полностью описывает процесс. В настоящей работе показано, что совместная поликонденсация мономеров с зависимыми функциональными группами в некоторых случаях также может быть рассчитана на основе теории цепей Маркова, и впервые вычислена функция распределения молекул поликонденсационного сополимера по составу.

Рассмотрим процесс интерсополиконденсации произвольного числа  $m$  сомономеров, имеющих независимые функциональные группы, с интеркомпонентом, у которого активности первой и второй групп отличаются друг от друга. Обратный случай, когда сомономеры имеют зависимые функциональные группы, а интеркомпонент — независимые, является тривиальным, так как в работе [2] было показано, что в этом случае образуется статистический сополимер. Состав каждой полимерной молекулы будет характеризоваться числами в ней звеньев интеркомпонента  $l_0$  и сомономеров

$$l_i (1 \leq i \leq m), \text{ степенью полимеризации } l = \sum_{i=1}^m l_i, \quad \text{а также числами } a_1, a_2$$

первых и вторых функциональных групп интеркомпонента и  $b_i$  — числами групп сомономеров. Если рассматривать указанные величины как компоненты многомерных векторов  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , то концентрация макромолекул с заданными значениями этих векторов  $c(\mathbf{l}, \mathbf{a}, \mathbf{b}, t)$  будет описывать распределение продуктов интерсополиконденсации по составу и функциональности

в любой момент времени  $t$ . Воспользовавшись предложенным в работе [7] методом расчета, можно написать цепочку кинетических уравнений для указанной концентрации, а из этой цепочки получить уравнение

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^m \left\{ - \left( x_1 \frac{\partial g}{\partial x_1} k_i^1 + x_2 \frac{\partial g}{\partial x_2} k_i^2 \right) \mu_{yi} - (k_i^1 \mu_{xi} + k_i^2 \mu_{x2}) y_i \frac{\partial g}{\partial y_i} + \left( \frac{x_2}{x_1} \frac{\partial g}{\partial x_1} k_i^1 + \frac{\partial g}{\partial x_2} k_i^2 \right) \frac{\partial g}{\partial x_i} \right\} \quad (1)$$

для производящей функции

$$g(s, x, y, \tau) = M^{-1} \sum_{a, b, l} c(l, a, b, \tau) \prod_{i=0}^m s_i^{l_i} \prod_{i=1}^2 x_i^{a_i} \prod_{i=1}^m y_i^{b_i}, \quad (2)$$

где  $k_i^1$  и  $k_i^2$  – константы скоростей реакций функциональной группы  $i$ -го сомономера с первой и второй группами интеркомпонента,  $\tau = Mt$  и  $M$  суммарная концентрация всех мономерных звеньев. Числа различных функциональных групп, приходящихся на одно мономерное звено  $\mu_{xi}$ ,  $\mu_{x2}$ ,  $\mu_{yi}$  равны соответственно частным производным функции  $g$  по  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $y_i$ , взятым при значениях всех компонент векторов  $s$ ,  $x$ ,  $y$ , равных единице. Уравнения для их определения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{xi}}{d\tau} &= -2\mu_{xi} \sum_{i=1}^m k_i^1 \mu_{yi}; \quad \frac{d\mu_{x2}}{d\tau} = \mu_{xi} \sum_{i=1}^m k_i^1 \mu_{yi} - \mu_{x2} \sum_{i=1}^m k_i^2 \mu_{yi}, \\ \frac{d\mu_{yi}}{d\tau} &= -\mu_{yi} (k_i^1 \mu_{xi} + k_i^2 \mu_{x2}); \quad \mu_{xi}(0) = 2\alpha_0, \quad \mu_{x2}(0) = 0, \quad \mu_{yi}(0) = 2\alpha_i, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\alpha_0$  и  $\alpha_i$  – мольные доли интеркомпонента и сомономеров.

Решение уравнения (1) при начальном условии

$$g(s, x, y, 0) = h(s, x, y) = \alpha_0 s_0 x_1^2 + \sum_{i=1}^m \alpha_i s_i y_i^2, \quad (4)$$

найденное методом характеристик [8], имеет следующий вид:

$$g = 0,5 s_0 \mu_{xi} x_1^2 + \sum_{i=1}^m \alpha_i s_i [(1-p_i) y_i + I_i s_0 x_2] \eta_i \quad (5)$$

Соотношение (5) совместно с уравнениями характеристик

$$(1-p_i) y_i + I_i s_0 x_2 = \eta_i - \sum_{j=1}^m v_{ij} s_j \eta_j \quad (6)$$

позволяет найти производящую функцию  $g$ , а следовательно, и распределение молекул по размеру, составу и функциональности. Параметрами этого распределения будут конверсии функциональных групп сомономеров  $p_i = (1-\mu_{yi}/2\alpha_i)$  и  $I_i$ ,  $v_{ij}$ , равные значениям следующих интегралов:

$$I_i(\tau) = (2\alpha_i)^{-1} \exp \left\{ - \int_0^\tau \sum_{i=1}^m k_i^2 \mu_{yi} d\tau' \right\} \int_0^\tau k_i^1 \mu_{xi} \mu_{yi} \exp \left\{ \int_0^{\tau'} k_i^2 \mu_{yi} d\tau'' \right\} d\tau' \quad (7)$$

$$v_{ij}(\tau) = \alpha_i^{-1} \int_0^\tau (k_i^2 \mu_{yi} \alpha_j I_j + k_j^2 \mu_{yi} \alpha_i I_i) d\tau' \quad (1 \leq i, j \leq m) \quad (8)$$

Величины  $2\alpha_i I_i = \mu_{x_2}^i$  являются решениями уравнений

$$\frac{d\mu_{x_2}^i}{d\tau} = k_i^{-1} \mu_{x_1} \mu_{y_i} - \mu_{x_2}^i \sum_{i=1}^m k_i^2 \mu_{y_i}; \quad \mu_{x_2}^i(0) = 0, \quad (1 \leq i \leq m) \quad (9)$$

и равняются отнесенными к  $M$  концентрациям вторых функциональных групп тех молекул интеркомпонента, первые группы которых прореагировали с сомономером  $i$ -го типа. В работах [2, 3] были рассчитаны значения концентраций гомо- и гетеротриад для процесса интербиполиконденсации. Естественно расширить эти понятия на интерсополиконденсацию более чем двух сомономеров. Тогда, согласно формуле (8), отнесенные к  $M$  концентрации каждой из этих триад будут соответственно равны  $\alpha_i v_{ii}$  и

$$2\alpha_i v_{ij}, \text{ а полная их концентрация } \sum_{i=1}^m \alpha_i (p_i - I_i).$$

Так как в молекулах сополимеров, полученных в процессе интерсополиконденсации, мономерные звенья сомономеров и интеркомпонента строго чередуются, то удобно последние в расчет не принимать и условно считать, что полимерная цепочка состоит только из звеньев сомономеров. Нас будет интересовать значение концентрации молекул  $c_i(l, a, b, \tau)$  сополимера,

имеющих при заданной степени полимеризации  $l = \sum_{i=1}^m l_i$  определенное

значение векторов  $l, a, b$ . Производящая функция этого распределения  $g_i(u, x, y, \tau)$  может быть получена как коэффициент при  $s^l$  разложения функции  $g$  в степенной ряд по  $s$  при значениях аргументов  $s_0 = 1, s_i = su_i$ . Проделав указанные вычисления, можно из соотношений (5) и (6) получить следующую формулу для  $g_i$ :

$$g_i = \sum_{i,j} \alpha_i u_i [(1-p_i)y_i + I_i x_2] [Q^{l-1}(u)]_{ij} [(1-p_j)y_j + I_j x_2], \quad (10)$$

где матричные элементы  $Q_{ij}(u)$  матрицы  $Q(u)$  равны  $v_{ij}u_i$ . Коэффициенты разложения функции  $g_i$ , определяемой формулой (10), в степенной ряд по компонентам векторов  $u, x, y$  задают распределение  $c_i(l, a, b, \tau)$ .

Формула (10) допускает важную вероятностную интерпретацию. Те же рассуждения, что были использованы нами ранее [6], приводят к заключению о возможности описания рассматриваемого здесь процесса интерсополиконденсации с помощью некоторой поглощающей цепи Маркова. Под неизвратными состояниями этой цепи следует понимать различные звенья сомономеров в сополимере. Условное движение вдоль конкретной макромолекулы сополимера соответствует при таком рассмотрении последовательности переходов между этими состояниями и отвечает некоторой отдельной реализации цепи Маркова. Достигнув при таком движении крайнего звена макромолекулы, следующий шаг будет соответствовать переходу в поглощающее состояние. Согласно формуле (10) переходная матрица цепи Маркова, которая описывает рассматриваемый здесь процесс интерсополиконденсации, равна

$$Q' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \dots 0 \\ 1 - p_1 + I_1 & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot & Q \\ 1 - p_i + I_i & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot & \\ 1 - p_m + I_m & \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где  $1-p_i+I_i$  – вероятность перехода из  $i$ -го невозвратного состояния в поглощающее состояние, а  $Q$  – матрица с элементами  $v_{ij}$  описывает все возможные переходы между невозвратными состояниями. Следовательно, определяемые формулой (8) величины  $v_{ij}$  имеют смысл вероятностей переходов из  $i$ -го состояния в  $j$ -е состояние. Вектор начальных состояний имеет, согласно формуле (10), компоненты  $\alpha_i(1-p_i+I_i)$  и вместе с переходной матрицей  $Q'$  полностью определяет цепь Маркова. [9].

Для любого конкретного процесса интербиполиконденсации, характеризуемого определенным набором значений  $\alpha_i$ ,  $k_i^1$ ,  $k_i^2$  для всех мономеров, решение уравнений (3) и вычисление интегралов (7), (8) позволяет определить все параметры цепи Маркова, отвечающей данному процессу. В частном случае, когда  $k_i^1=k_i^2$  при всех значениях  $i$ , эти параметры не зависят явно от активностей мономеров и определяются только конверсиями последних

$$I_i = p_i(1-p), \quad v_{ij} = \frac{\alpha_j}{\alpha_0} p_i p_j, \quad (12)$$

где  $p = \sum_{i=1}^m \alpha_i p_i / \alpha_0$  – конверсия функциональных групп интеркомпонента.

Для процесса с участием интеркомпонента с зависимыми группами параметры  $I_i$  и  $v_{ij}$  могут быть легко определены с помощью численных расчетов на ЭВМ.

Если известны все отличные от нуля собственные числа  $\lambda_r(\mathbf{u})$  матрицы  $Q(\mathbf{u})$  и отвечающие им правые и левые собственные векторы  $\mathbf{q}^r$  и  $\mathbf{q}'^r$ , то формулу (10) при  $l \geq 2$  можно представить в виде

$$g = \sum_r \lambda_r^{l-1}(\mathbf{u}) \frac{\sum_{i=1}^m \alpha_i u_i [(1-p_i)y_i + I_i x_2] q_i^r \sum_{j=1}^m [(1-p_j)y_j + I_j x_2] \tilde{q}_j^r}{\sum_{i=1}^m q_i^r \tilde{q}_i^r} \quad (13)$$

Когда функциональные группы интеркомпонента независимы, то лишь одно  $\lambda_1(\mathbf{u})$  отлично от нуля, и в этом случае

$$\lambda_1(\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i}{\alpha_0} p_i^2 u_i, \quad q_i^1 = p_i, \quad \tilde{q}_i^1 = \frac{\alpha_i}{\alpha_0} p_i u_i \quad (14)$$

$$g_l = \alpha_0 \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i}{\alpha_0} p_i u_i [(1-p_i)y_i + p_i(1-p)x_2] \right\}^2 \left( \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i}{\alpha_0} p_i^2 u_i \right)^{l-2}, \quad l \geq 2$$

$$g_1 = \sum_{i=1}^m \alpha_i u_i [(1-p_i)y_i + p_i(1-p)x_2]^2$$

Если в формуле (14) для  $g_l$  положить все компоненты векторов  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  равными единице, то она опишет распределение продуктов по их степени полимеризации  $l$ , которое будет в данном случае геометрическим, т. е. наиболее вероятным распределением Флори с параметром  $\sum_{i=1}^m \alpha_i p_i^2 / \alpha_0$ .

Коэффициент разложения  $g_l$  из формулы (14) при  $\prod_{i=1}^m u_i^{l_i}$  по степеням

компонент вектора и имеет следующий вид:

$$\alpha_0(l-2)!\prod_{i=1}^m \left\{ \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_0} p_i^2 \right)^{l_i} (l_i!)^{-1} \right\} \left[ \left( \sum_{i=1}^m l_i \gamma_i \right)^2 - \sum_{i=1}^m l_i \gamma_i^2 \right], \quad (15)$$

где  $\gamma_i = (p_i^{-1} - 1)y_i + (1-p)x_2$ . Если в формуле (15) положить  $x_2 = y_i = 1$ , то она даст концентрацию молекул данного размера и состава. Дальнейшее разложение соотношения (15) по степеням компонент векторов  $x$  и  $y$  позволит получить распределение  $c_i(l, a, b, \tau)$ . Точное аналитическое выражение для него может быть, кроме того, получено при расчете процесса интербиполиконденсации с участием интеркомпонента с зависимыми функциональными группами.

Следует отметить, что точные формулы для расчета распределения молекул по размеру и составу необходимы лишь в случае, когда основными продуктами сополиконденсации служат олигомеры. Если же в процессе получаются высокомолекулярные продукты, то, согласно общим принципам количественной теории сополиконденсации, сформулированным в работе [6], расчеты указанных распределений существенно упрощаются. В частности, при всех вычислениях, не связанных с расчетом распределения молекул по их длинам, можно не рассматривать поглощающие состояния и пользоваться теорией эргодических цепей Маркова. Переходная матрица этих цепей  $Q^*$  равна введенной выше матрице  $Q$  при условии, что вероятности попадания во все поглощающие состояния  $1-p_i + I_i$  равны нулю.

Для получения сополимера высокой молекулярной массы берут сте-

хиометрическое соотношение исходных мономеров, при котором  $\alpha_0 = \sum_{i=1}^m \alpha_i$ ,

и проводят процесс до полного превращения всех функциональных групп. В этом случае очевидно, что средний состав сополимера совпадает с начальным составом мономерной смеси. Доля всех макромолекул длины  $l$ , имеющих те значения вектора состава  $\xi = l/l$ , которые принадлежат произвольной области изменения его компонент, равна интегралу по этой области от функции нормального распределения [10]

$$\int \dots \int [(2\pi)^{m-1} |\lambda|]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{m-1} \lambda_{ij}^{-1} (\xi_i - \bar{\xi}_i)(\xi_j - \bar{\xi}_j) \right\} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{m-1} \quad (16)$$

Центр распределения  $\bar{\xi}$  имеет компоненты  $\bar{\xi}_i = \alpha_i / \alpha_0$ , а матрица моментов  $\lambda$  имеет определитель  $|\lambda|$  и элементы  $\lambda_{ij} = D_{ij}/l$ , где величины  $D_{ij}$  с помощью соотношений

$$D_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_0} Z_{ij} + \frac{\alpha_j}{\alpha_0} Z_{ji} - \frac{\alpha_i}{\alpha_0} \delta_{ij} - \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_0^2} \quad (i, j = 1, 2, \dots, m-1) \quad (17)$$

выражаются через матричные элементы  $Z_{ij}$  и  $\delta_{ij}$  фундаментальной матрицы  $Z$  рассматриваемой эргодической цепи Маркова и единичной матрицы  $E$ . Значение  $Z$  определяется [9] матрицей переходных вероятностей этой цепи  $Q^*$  в соответствии с формулой

$$Z = (E - Q^* + Q_{np}^*)^{-1}, \quad (18)$$

где  $Q_{np}^* = \lim_{n \rightarrow \infty} (Q^*)^n$  — предельная матрица, у которой все элементы,

стоящие в любом  $j$ -м столбце, одинаковы и равны  $\alpha_j / \alpha_0$ . Для интеркомпонента с независимыми функциональными группами, как следует из формулы (12), матрицы  $Q^*$  и  $Q_{np}^*$  совпадают при условии, что все  $p_i = 1$  и

поэтому  $Z=E$ . При этом формула (17) существенно упрощается

$$D_{ij} = -\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_0^2} (i \neq j); \quad D_{ii} = \frac{\alpha_i (1-\alpha_i)}{\alpha_0^2} \quad (19)$$

Соотношение (16) описывает композиционную неоднородность фракции макромолекул определенной степени полимеризации  $\bar{l}$ . Для того чтобы получить суммарное композиционное распределение всех продуктов сополиконденсации, необходимо умножить соотношение (16) на долю макромолекул заданной длины  $\bar{l}$  (функцию числового ММР) и проинтегрировать это произведение по всем возможным значениям  $\bar{l}$ . Для вычисления доли мономерных звеньев в полимере, входящих в макромолекулы определенного состава, соотношение (16) следует умножить вместо численного на функцию весового распределения сополимера по длинам. Взяв для ММР наиболее вероятное распределение Флори (в работе [6] показано, что оно должно описывать высокомолекулярные продукты сополиконденсации), для интегральной численной функции композиционного распределения можно получить следующее выражение

$$F_N(\xi) = \left( \frac{\bar{l}^{m-1} \Gamma^2 \left( \frac{m+1}{2} \right)^{1/2}}{|D| (2\pi)^{m-1}} \right) \int \dots \int \left[ 1 + \frac{\bar{l}}{2} \sum_{i,j=1}^{m-1} \frac{(\xi_i - \xi_j)(\xi_j - \xi_i)}{D_{ij}} \right]^{-(m+1)/2} d\xi, \quad (20)$$

где  $\bar{l}$  – среднечисленная степень полимеризации,  $|D|$  – определитель матрицы  $D$ , а  $\Gamma \left( \frac{m+1}{2} \right)$  – гамма-функция Эйлера.

Проиллюстрируем полученные выше результаты на примере интербиполиконденсации, когда количество сомономеров  $m=2$ . Из четырех элементов матрицы  $Q^*$ , вследствие ее стохастичности ( $v_{11}+v_{12}=v_{21}+v_{22}=1$ ) независимыми будут только два. Кроме того, согласно выражению (8),  $\alpha_1 v_{12} = \alpha_2 v_{21}$ , а поэтому для полного описания сополимера в данном случае достаточно определить только один параметр – любой из матричных элементов  $v_{ij}$  или коэффициент микрогетерогенности  $K_m=v_{12}+v_{21}$ . Это можно сделать или теоретически, путем вычисления по известным кинетическим константам интеграла (8), или экспериментально, определяя методом ЯМР доли соответствующих триад [5].

Доля макромолекул, имеющих при интербиполиконденсации составы  $\zeta$  в интервале от  $\zeta'=\xi+z'\sqrt{2D/\bar{l}}$  до  $\zeta''=\xi-z''\sqrt{2D/\bar{l}}$ , определяется согласно выражению (20) формулой

$$\begin{aligned} \left( \frac{\bar{l}}{8D} \right)^{1/2} \int_{\zeta'}^{\zeta''} \left[ 1 + \frac{\bar{l}(\xi - \zeta)^2}{2D} \right]^{-1/2} d\xi &= \frac{1}{2} \left[ \frac{z''}{\sqrt{1+(z'')^2}} - \frac{z'}{\sqrt{1+(z')^2}} \right] = \\ &= F_N(\zeta'') - F_N(\zeta'), \end{aligned} \quad (21)$$

где  $D=D_{11}$  связан с элементами матрицы  $Q^*$  выражением

$$D = \frac{v_{12} v_{21} (v_{11} + v_{22})}{(v_{12} + v_{21})^3} = \frac{\alpha_1 \alpha_2 (2 - K_m)}{K_m} \quad (22)$$

Как следует из формул (21), (22) для композиционного распределения продуктов интербиполиконденсации, его ширина имеет порядок величины  $D/\bar{l}$ . Она уменьшается с увеличением молекулярной массы сополимера  $\bar{l}$  и возрастает с увеличением его степени блочности при уменьшении  $K_m$ . При  $\alpha_1=\alpha_2=0,5$  для статистического сополимера ( $K_m=1$ ) и блок-сополимера со средней длиной блока 10 звеньев ( $K_m=0,2$ ) значения  $D$  будут

равны  $1/4$  и  $9/4$  соответственно. Для этих случаев ниже приведены теоретические значения долей макромолекул, состав которых отличается от его средней величины  $\xi=0,5$  более чем на  $10\%$  при различных значениях средней степени полимеризации  $\bar{l}$ .

| $\bar{l}$ | 50   | 200  | 500  |
|-----------|------|------|------|
| $D = 1/4$ | 0,55 | 0,31 | 0,15 |
| $D = 9/4$ | 0,83 | 0,68 | 0,53 |

Знание матрицы  $Q^*$  позволяет определить доли любых последовательностей мономерных звеньев, т. е. полностью описать строение сополимера. Например, рассмотрим пентады, состоящие из трех звеньев сомономеров типов 1 и 2, разделенных двумя звеньями интеркомпонента. Выражение для относительных долей пентад различных типов представлено ниже. Третья и четвертая строчки дают их численные значения при  $K_m=1$  и соответственно  $K_m=0,2$  для  $\alpha_1=\alpha_2=0,5$ .

| 111                 | 112                       | 121                      | 212                      | 221                       | 222               |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| $\alpha_1 v_{11}^2$ | $2\alpha_1 v_{11} v_{12}$ | $\alpha_1 v_{12} v_{21}$ | $\alpha_2 v_{21} v_{12}$ | $2\alpha_2 v_{22} v_{21}$ | $v_{22} v_{22}^2$ |
| 0,125               | 0,250                     | 0,125                    | 0,125                    | 0,250                     | 0,125             |
| 0,405               | 0,090                     | 0,005                    | 0,005                    | 0,090                     | 0,405             |

Функции распределения блоков звеньев сомономеров по длинам  $n$ , найденные исходя из теории цепей Маркова, равны

$$(1-v_{11})v_{11}^{n-1}; \quad (1-v_{22})v_{22}^{n-1}$$

и совпадают с распределениями, полученными нами ранее кинетическим методом [4].

Автор благодарит В. В. Коршака, С. В. Виноградову и В. А. Васнёва за обсуждение полученных в работе результатов.

Поступила в редакцию  
3 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Васнёв, Диссертация, 1975.
2. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A15, 2140, 1973.
3. Т. М. Гриценко, Докл. АН СССР, 215, 1121, 1974.
4. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A16, 1125, 1974.
5. В. А. Васнёв, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194, 1973.
6. С. И. Кучанов, Докл. АН СССР, 229, № 1, 1976.
7. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 131, 1972.
8. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка, «Наука», 1966.
9. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970.
10. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, «Наука», 1968, стр. 521.