

УДК 541.64 : 547.538.141 : 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ
НАПОЛНЕННЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М.

Методом сорбции паров органических растворителей исследована система наполненных взаимопроникающих сеток полиуретан — сополимер стирола с дивинилбензолом. На основании экспериментальных данных проведен расчет термодинамических параметров — изменения парциальных свободных энергий растворителя и системы сеток при набухании, свободной энергии набухания, энталпии и энтропии набухания. Показано, что введение неорганического наполнителя в систему полимерных сеток увеличивает гетерогенность этих систем, влияет на процессы, протекающие при их формировании. Помимо переходной области, возникающей в ненаполненных взаимопроникающих сетках, на неорганическом наполнителе образуется поверхностный слой. Это существенно сказывается на термодинамических свойствах: гибкости отрезков цепей в сетке, а также термодинамической устойчивости систем полимер — растворитель.

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), синтезу и исследованию которых в последнее время уделяется значительное внимание [1—6], являются микрогетерогенными системами вследствие условий их получения [7]. Наблюдаемая неаддитивность свойств таких систем, рассмотренная нами на примере сеток из полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом [5], связана с тем, что одна из составляющих сеток (полиуретан, в частности) оказывает на другую сетку (сополимер стирола с дивинилбензолом) в ходе ее формирования действие, аналогичное действию твердого полимерного наполнителя. В результате свойства сетки сополимера стирола с дивинилбензолом, сформированной в присутствии полиуретана, в частности эффективная плотность сетки, плотность упаковки и другие свойства, существенно отличаются от свойств индивидуальной сетки той же природы. Вместе с тем при изучении термодинамических свойств взаимопроникающих полимерных сеток было установлено существование в системах такого рода переходной области [4], свойства которой значительно отличаются от свойств индивидуальных компонентов.

Представляется интересным исследовать структуру и свойства указанных систем, сформированных в присутствии неорганических наполнителей, введение которых в полимеры, как известно, существенно меняет свойства последних вследствие образования граничных слоев полимера вблизи наполнителя, отличающихся от полимера в объеме по структуре [8].

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования взаимопроникающих полимерных сеток на основе сополимера стирола с дивинилбензолом и полиуретана, наполненных и не наполненных стеклянными микросферами.

Объектом исследований являлись наполненные взаимопроникающие сетки, в которых первой сеткой служил спицый полиуретан, полученный на основе олигоэтиленгликольадипината с $M \sim 2000$ и аддукта триметилолпропана с толуилендиизоцианатом, а второй сеткой, сформированной в первой, был сополимер стирола с дивинилбензолом. В качестве наполнителя использовали стеклянные микросфера диаметром 40 мкм. Системы исследовали при вариации весового соотношения сеток W_2/W_1 от 0,044 до 0,133 и увеличении процента наполнения стеклосферами от 0,5 до 7%. Наполнитель вводили в системы на стадии получения полиуретана. В остальном метод получения не отличался от описанного ранее [5].

Исследовали диффузию паров бензола в наполненных системах сорбционным методом. Для сорбционных исследований использовали образцы пленок толщиной 0,3 мм. Изменения веса образца в процессе сорбции определяли на весах Мак-Бена с молибденовыми спиральными чувствительностью 3–4 мг/мм. Температуру в сорбционной ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Сорбцию изучали при двух температурах — 30 и 40°.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров бензола при 30° индивидуальным компонентом взаимопроникающих полимерных сеток — полиуретаном (изотерма 1), ненаполненной системой и наполненной различными количествами стеклосфер при W_2/W_1 от 0,037 до 0,044 (изотермы 2–6). Сорбция паров образцом ненаполненной системы сеток больше, чем индивидуальной сеткой 1, и соответствует полученным ранее результатам [9], которые объяснены на основе представлений о взаимопроникающих полимерных сетках, как о наполненной системе: в этом случае вторая сетка (сополимер стирола с дивинилбензолом), формирующаяся в присутствии первой (полиуретан), является наполнителем для последней. Структура второй сетки, как было установлено, характеризуется наличием дефектов в сетке, образующихся вследствие уменьшения количества химических узлов и появления «свободных» концов в сетке по причинам, рассмотренным ранее [8, 10]. Кроме того, мы показали, что в системах такого рода образуется переходная область, отличающаяся более рыхлой структурой относительно составляющих сеток. Все изложенное и обуславливает возрастание сорбции систем по сравнению с индивидуальными компонентами.

Анализ последующих изотерм (3–6) показывает, что в присутствии неорганического наполнителя сорбция паров исследуемыми образцами уменьшается и в тем большей мере, чем большее количество наполнителя содержится в системе. Только при самом большом содержании наполнителя (7%) сорбция несколько возрастает по сравнению с предыдущим образцом, содержащим 5% наполнителя (изотермы 5, 6).

Ранее мы установили, что при формировании индивидуальных сеток (полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом) в присутствии дисперсных неорганических наполнителей [10, 11] сорбция паров органических растворителей, как правило, больше, чем ненаполненными сетчатыми полимерами. Это было объяснено образованием дефектной сетки вследствие того, что сильно развитая поверхность наполнителя приводит к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности и в результате к образованию меньшего количества узлов в сетке.

Для того чтобы объяснить уменьшение сорбции растворителей образцами систем из взаимопроникающих полимерных сеток, наполненными стеклосферами, необходимо учесть некоторые аспекты, связанные с процессом их получения. При этом индивидуальная сетка (полиуретановая), предварительно наполненная стеклосферами, подвергается набуханию в стироле с дивинилбензолом. При набухании наполненных полимеров растворитель (или в данном случае мономер) диффундирует как в полиуретан, так и на границу раздела полиуретан — стекло. Литературные и наши данные показывают, что в ряде случаев вокруг частиц наполнителя образуются вакуоли, заполненные растворителем. Можно полагать, что и при набухании наполненного полиуретана в стироле последний концентрируется на границе раздела наполнитель — полимер. Вероятно, молекулы мономеров в таком тонком слое под действием твердой поверхности ориенти-

руются, что способствует образованию после полимеризации поверхностного слоя, в котором молекулы или, вернее, отрезки полимерных цепей между узлами, расположены упорядоченно относительно друг друга, т. е. образуется плотно упакованный поверхностный слой, состоящий практически из второй сетки. Сорбция паров бензола индивидуальной второй сеткой, как было показано в работе [9], значительно меньше, чем полиуретаном и системой сеток. Вследствие предполагаемой концентрации мономеров на границе раздела с неорганическим наполнителем эффективная

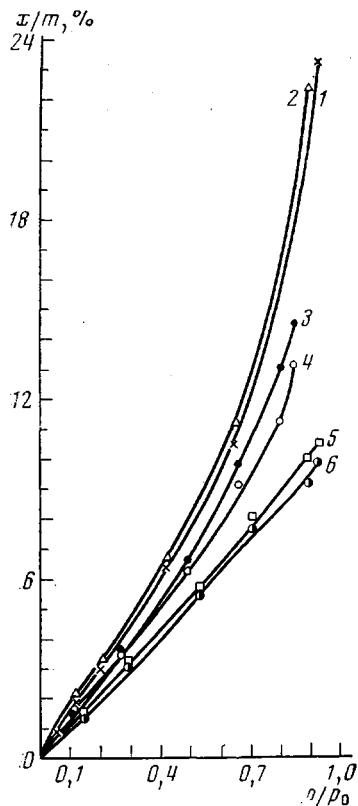


Рис. 1

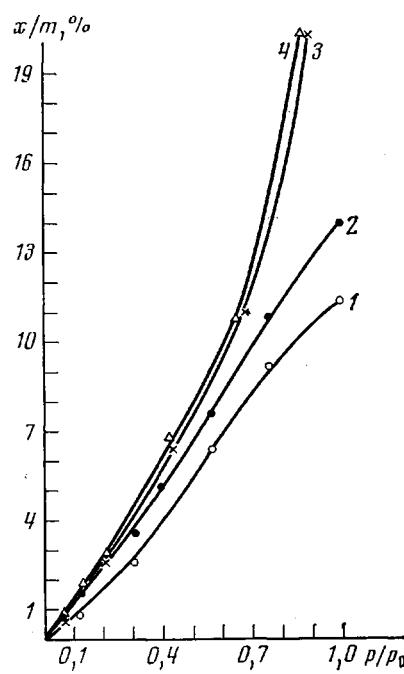


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции бензола при 30° наполненными и ненаполненными взаимопроникающими сетками и полиуретаном:

1 — полиуретан; 2 — ВПС, $W_2/W_1=0,044$; 3 — ВПС, $W_2/W_1=0,043$, 0,5% наполнителя; 4 — ВПС, $W_2/W_1=0,044$, 1,5% наполнителя; 5 — ВПС, $W_2/W_1=0,041$, 7% наполнителя; 6 — ВПС, $W_2/W_1=0,037$, 5% наполнителя

Рис. 2. Изотермы сорбции при 40° наполненными и ненаполненными взаимопроникающими полимерными системами:

1 — ВПС, $W_2/W_1=0,04$, 3% наполнителя; 2 — ВПС, $W_2/W_1=0,07$, 3% наполнителя; 3 — ВПС, $W_2/W_1=0,04$; 4 — ВПС, $W_2/W_1=0,07$

доля второй сетки в системе сеток, сформированной в присутствии стеклошаров, будет меньше по сравнению с ненаполненной системой с тем же соотношением W_2/W_1 . Соответственно и доля переходной области, обладающей более рыхлой структурой по сравнению с индивидуальными компонентами системы сеток, тоже уменьшается. С ростом содержания наполнителя эти эффекты, т. е. образование плотного поверхностного слоя на неорганическом наполнителе, состоящего из второй сетки, а также уменьшение эффективной доли второй сетки в системе сеток проявляются в большей степени. Все это и обуславливает уменьшение сорбции растворителя наполненными взаимопроникающими полимерными сетками по сравнению с ненаполненными.

**Изменение термодинамических функций при сорбции
наполненными взаимопроникающими сетками (ВПС)**

Обра- зец, №	Полимер	w_2	$\Delta\mu_s$, кал/г	Δg^m , кал/г	ΔH_2 , кал/г	$T \Delta S_2$, кал/г
1	Полиуретан	0,9844	-0,0944	-0,2943	2,9521	3,047
		0,9756	-0,1580	-0,3884	4,1333	4,291
		0,9654	-0,2243	-0,4693	5,3387	5,563
		0,9533	-0,2989	-0,5426	6,4301	6,654
		0,9436	-0,3750	-0,5836	7,5458	7,921
		0,9355	-0,4516	-0,6059	8,9865	9,438
		0,9296	-0,5284	-0,6165	10,9075	11,436
		0,9252	-0,5998	-0,6178	14,0745	14,674
2	ВПС, $W_2/W_1=0,043$; наполнение стеклосферами 0,5%	0,9901	-0,0700	-0,2510	0,696	0,766
		0,9797	-0,1475	-0,4049	1,499	1,647
		0,9690	-0,2273	-0,5179	2,124	2,351
		0,9590	-0,3091	-0,5960	2,747	3,057
		0,9471	-0,3941	-0,6656	3,255	3,649
		0,9354	-0,4788	-0,7110	3,618	4,097
		0,9240	-0,5707	-0,7435	4,320	4,891
		0,9144	-0,6652	-0,7606	5,304	5,969
3	ВПС, $W_2/W_1=0,044$; наполнение стеклосферами 1,5%	0,9923	-0,0400	-0,1810	3,796	3,836
		0,9841	-0,1043	-0,3066	4,934	5,038
		0,9754	-0,1693	-0,4013	6,088	6,257
		0,9641	-0,2393	-0,4930	6,869	7,108
		0,9525	-0,3145	-0,5621	7,545	7,859
		0,9387	-0,3964	-0,6218	7,949	8,346
		0,9265	-0,4805	-0,6542	7,955	8,435
		0,9158	-0,5739	-0,6754	8,944	9,517
		0,9053	-0,6589	-0,6761	8,033	8,692
4	ВПС, $W_2/W_1=0,044$; наполнение стеклосферами 3%	0,9938	-0,0350	-0,1486	1,913	1,948
		0,9850	-0,0921	-0,2832	3,156	3,249
		0,9742	-0,1577	-0,4013	4,149	4,306
		0,9621	-0,2307	-0,4989	4,782	5,012
		0,9486	-0,3116	-0,5797	5,348	5,659
		0,9346	-0,4029	-0,6429	5,589	5,992
		0,9215	-0,4989	-0,6830	5,861	6,359
		0,9125	-0,5936	-0,6974	6,271	6,865
5	ВПС, $W_2/W_1=0,077$; наполнение стеклосферами 3%	0,9864	-0,0950	-0,3433	0,877	0,973
		0,9749	-0,1995	-0,5165	0,522	0,721
		0,9637	-0,2973	-0,6350	0,482	0,779
		0,9511	-0,3935	-0,7334	0,543	0,938
		0,9379	-0,4950	-0,8075	0,367	0,862
		0,9235	-0,6009	-0,8657	0,456	1,056
		0,9096	-0,7121	-0,9048	0,236	0,948
		0,8984	-0,8193	-0,9169	0,406	1,225
6	ВПС, $W_2/W_1=0,041$; наполнение стеклосферами 5%	0,9919	-0,0600	-0,2082	0,686	0,746
		0,9831	-0,1284	-0,3260	0,604	0,733
		0,9738	-0,1980	-0,4434	0,586	0,784
		0,9627	-0,2714	-0,5338	0,590	0,862
		0,9495	-0,3496	-0,6111	0,597	0,947
		0,9368	-0,4330	-0,6630	0,412	0,845
		0,9256	-0,5233	-0,6978	0,402	0,927
		0,9142	-0,6196	-0,7191	-0,419	0,200
		0,9016	-0,7132	-0,7257	-0,242	0,472
7	ВПС, $W_2/W_1=0,037$; наполнение стеклосферами 7%	0,9888	-0,0700	-0,2748	0,696	0,766
		0,9801	-0,1514	-0,4037	0,621	0,772
		0,9701	-0,2293	-0,5095	0,733	0,963
		0,9589	-0,3077	-0,5953	0,934	1,241
		0,9473	-0,3936	-0,6641	0,835	1,229
		0,9346	-0,4766	-0,7118	0,902	1,379
		0,9236	-0,5668	-0,7408	0,739	1,306
		0,9109	-0,6588	-0,7587	0,606	1,264
		0,8974	-0,7480	-0,7575	0,592	1,339

Продолжение таблицы

Образец, №	Полимер	w_2	$\Delta\mu_2$, ккал/г	Δg^m , ккал/г	ΔH_2 , ккал/г	$T \Delta S_2$, ккал/г
8	ВПС, $W_2/W_1=0,133$; наполнение стеклосферами 7%	0,9875	-0,0800	-0,3084	0,080	0,160
		0,9775	-0,1736	-0,4583	-0,443	-0,269
		0,9671	-0,2618	-0,5690	-0,612	-0,349
		0,9553	-0,3514	-0,6623	-0,775	-0,424
		0,9432	-0,4475	-0,7360	-1,074	-0,626
		0,9293	-0,5436	-0,7931	-1,353	-0,809
		0,9165	-0,6463	-0,8298	-1,708	-1,061
		0,9034	-0,7541	-0,8532	-2,348	-1,594
		0,8887	-0,8579	-0,8560	-2,654	-1,796
9	ВПС, $W_2/W_1=0,044$	0,9919	-0,1231	-0,3122	1,9234	2,005
		0,9857	-0,1926	-0,4432	3,1746	3,583
		0,9792	-0,3005	-0,5826	4,8762	4,592
		0,9661	-0,4234	-0,7029	5,6341	6,153
		0,9502	-0,5914	-0,8105	6,2349	8,754
		0,9395	-0,7001	-0,8652	8,0327	11,351
		0,9351	-0,7112	-0,8819	9,2561	12,702
		0,9320	-0,8046	-0,9612	12,0663	13,763

При постоянном содержании неорганического наполнителя в системе полимерных сеток, но с ростом содержания второй сетки в этой системе сорбция паров бензола возрастает, как видно из рис. 2 (кривые 1, 2). Это связано с тем, что в данном случае уменьшение эффективной доли второй сетки, а следовательно, и доли переходного слоя при формировании системы сеток в присутствии наполнителя происходит в равной степени. Следует отметить, что изменение сорбции паров с ростом соотношения W_2/W_1 в присутствии наполнителя происходит более заметно, чем для ненаполненных систем при практически одинаковых W_2/W_1 .

На основании изотерм сорбции паров при двух температурах мы провели расчеты изменения некоторых термодинамических параметров, позволяющих судить об изменении термодинамической гибкости цепей в полиуретановой сетке при введении в нее сополимера стирола с дивинилбензолом и неорганического наполнителя, а также о термодинамической устойчивости систем взаимопроникающие полимерные сетки — растворитель.

Свободная энергия набухания. Для расчета свободной энергии набухания из данных по относительному давлению пара растворителя p_1/p_0 по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M} RT \ln p_1/p_0 \quad (1)$$

рассчитывали изменение парциальной свободной энергии растворителя $\Delta\mu_1$ (M — молекулярная масса растворителя). Изменение парциальной свободной энергии системы сеток рассчитывали по уравнению Гиббса — Дюгема, записанного для удельных величин

$$w_1 \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial w_1} + w_2 \frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial w_1} = 0, \quad (2)$$

где w_1 и w_2 — весовые доли растворителя и полимерного компонента соответственно.

Явный вид зависимости $\Delta\mu_2$ от $\Delta\mu_1$ дается соотношением

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1) \quad (3)$$

Поскольку точное решение уравнения (3) невозможно, мы находили приближенное значение по формуле Симпсона [12] интеграла

$$\Delta\mu_2' = - \int_{\Delta\mu_1}^{\Delta\mu_1} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1),$$

где $\Delta\mu_1'$ — наименьшее рассчитанное значение парциальной свободной энергии, отвечающее минимальной величине сорбции, измеренной экспериментально.

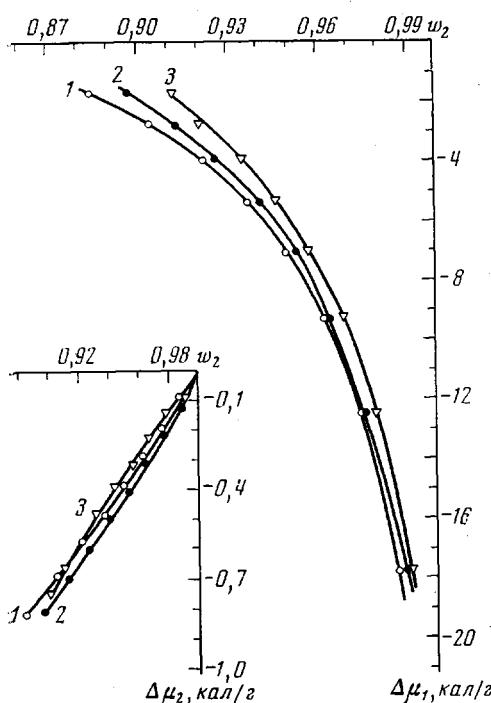


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость парциальных удельных свободных энергий смешения растворителя $\Delta\mu_1$ и системы $\Delta\mu_2$:

1 — ВПС, $W_2/W_1=0,043$, 0,5% наполнителя; 2 — ВПС, $W_2/W_1=0,077$, 3% наполнителя; 3 — ВПС, $W_2/W_1=0,133$, 7% наполнителя

Рис. 4. Зависимость свободной энергии смешения Δg^m при 30° от весовой доли ВПС — растворитель:

1 — ВПС, $W_2/W_1=0,044$; 2 — ВПС, $W_2/W_1=0,043$, 0,5% наполнителя; 3 — ВПС, $W_2/W_1=0,044$, 1,5% наполнителя; 4 — ВПС, $W_2/W_1=0,041$, 5% наполнителя; 5 — ВПС, $W_2/W_1=0,037$, 7% наполнителя

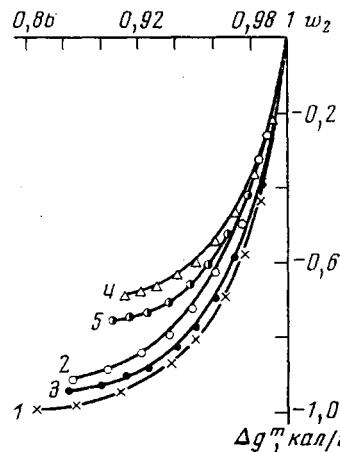


Рис. 4

Затем графически находили поправку A на неучтенную площадь [13]

$$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2' + A$$

Среднюю свободную энергию смешения для растворов разных концентраций рассчитывали по уравнению

$$\Delta g^m = w_1 \Delta\mu_1 + w_2 \Delta\mu_2$$

Рассчитанные значения $\Delta\mu_2$, Δg^m для всех образцов приведены в таблице.

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость парциальных свободных энергий $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$. Как видно из рисунка, зависимость $\Delta\mu_1 = f(w_2)$ (w_2 — весовая доля системы полимерных сеток в растворе) для всех образцов одинакова: при $w_2 \rightarrow 1$ величина $\Delta\mu_1$ стремится к $-\infty$, при значении w_1 , соответствующем максимальной степени набухания, $\Delta\mu_1 \rightarrow 0$.

Как следует из рис. 4, зависимость $\Delta g^m = f(w_2)$ имеет вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Для всех образцов они выпуклы книзу, т. е. $\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial w_2^2} > 0$. Следовательно, все системы взаимопроникающие

полимерные сетки – растворитель являются термодинамически устойчивыми [14].

Согласно [15], термодинамическая устойчивость системы полимер – растворитель определяется отрицательной величиной Δg^m (самопроизвольный процесс растворения), и чем ниже лежит кривая $\Delta g^m=f(w_2)$, тем устойчивее система. Как видно из рис. 4, введение неорганического наполнителя приводит к уменьшению термодинамической устойчивости систем из полимерных сеток и растворителя (Δg^m становится менее отрицательной с ростом содержания наполнителя). Это согласуется с изложенными

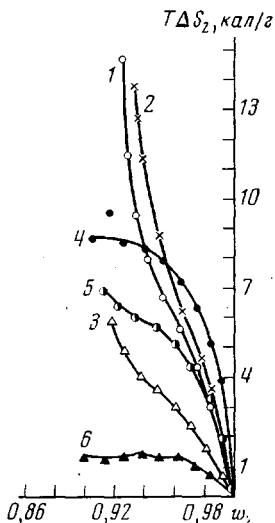


Рис. 5

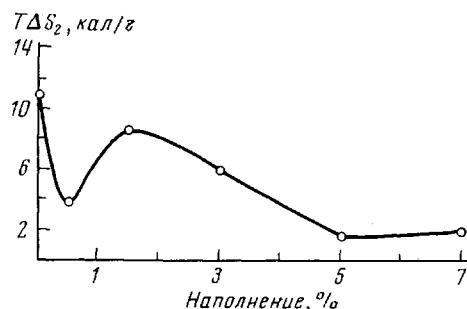


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость $T\Delta S_2$:
1 — полиуретан; 2 — ВПС, $W_2/W_1=0,044$; 3 — ВПС, $W_2/W_1=0,044, 0,5\%$ наполнителя;
4 — ВПС, $W_2/W_1=0,044, 1,5\%$ наполнителя; 5 — ВПС, $W_2/W_1=0,044, 3\%$ наполнителя;
6 — ВПС, $W_2/W_1=0,037, 7\%$ наполнителя

Рис. 6. Зависимость $T\Delta S_2$ от процента наполнения ВПС при $w_2=0,94$

выше соображениями о механизме формирования взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии неорганического наполнителя: уменьшение эффективной доли второй сетки, а вместе с тем и рыхлого переходного слоя, образование плотного поверхностного слоя на неорганическом наполнителе – все это приводит к уменьшению термодинамической устойчивости полимер – растворитель с ростом содержания наполнителя.

Энталпия и энтропия набухания. Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ при двух температурах, можно найти изменение парциальной удельной энталпии системы полимерных сеток по формуле [16]:

$$\Delta H_2 = \frac{T_1 \Delta\mu_2(T_2) - T_2 \Delta\mu_1(T_1)}{T_1 - T_2}$$

Изменение парциальной удельной энтропии рассчитывали, используя выражение

$$T\Delta S_2 = \Delta H_2 - \Delta\mu_2$$

Полученные величины для всех образцов полимерных сеток приведены в таблице.

Как видно из таблицы (величина ΔH_2), сорбция бензола наполненными системами так же, как и полиуретаном, протекает с поглощением тепла, что характерно для растворения полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии. Исключение составляет образец 8, где значительна доля второй сетки, находящейся в стеклообразном состоянии в условиях эксперимента. Здесь $\Delta H_2 < 0$, что свидетельствует о выделении тепла в процессе сорбции. Сравнивая ΔH_2 для образцов 4 и 5, а также 7 и 8, можно заметить, что увеличение доли второй сетки приводит к резкому уменьшению поглощения тепла при сорбции (образцы 4, 5) или даже к выделению его (образцы 7, 8).

Известно [17], что растворение полярных полимеров в полярных же растворителях (сополимер стирола с дивинилбензолом в бензole) чаще всего происходит с положительным тепловым эффектом. Если это так, то вполне понятно, что увеличение доли сополимера стирола с дивинилбензолом в системах полимерных сеток должно именно таким образом сказаться на величине ΔH_2 .

На основании данных по изменению $T\Delta S_2$ можно судить об изменении гибкости полимерных цепей [18]: чем больше $T\Delta S_2$, тем большей гибкостью они обладают. На рис. 5 представлена зависимость $T\Delta S_2$ от w_2 , из которой видно, что по мере возрастания доли неорганического наполнителя в системе $T\Delta S_2$ уменьшается, следовательно, и гибкость отрезков цепей в сетке полиуретана уменьшается. Это связано с образованием плотноупакованного поверхностного слоя на наполнителе, молекулярная подвижность в котором, а также и гибкость полимерных цепей обычно меньше по сравнению с полимерными макромолекулами в объеме. Следует отметить, что на фоне общего ограничения подвижности полимерных цепей при введении наполнителя изменение гибкости цепей с ростом содержания наполнителя происходит немонотонно, как видно из рис. 6. Ранее, при исследовании влияния наполнителя на изменение других параметров, в частности на величину среднеузловой молекулярной массы M_c , также была обнаружена немонотонность в изменении этого параметра с ростом содержания наполнителя [11]. Вероятно, многообразие процессов, о которых говорилось выше, протекающих при формировании систем из полимерных сеток ненаполненных и особенно наполненных, обусловливает такую сложную зависимость $T\Delta S_2$ от содержания наполнителя.

Таким образом, изложенные выше результаты свидетельствуют о том, что введение неорганического наполнителя в систему взаимопроникающих полимерных сеток, увеличивая гетерогенность этих систем, влияет на процессы, протекающие при их формировании. В результате в наполненных системах помимо переходной области, возникающей и в ненаполненных взаимопроникающих сетках, на неорганическом наполнителе образуется поверхностный слой, состоящий практически из одной индивидуальной сетки. Образование поверхностного слоя приводит к изменению эффективного содержания одной из сеток в системе из таких сеток. Все это существенно сказывается на термодинамических свойствах: гибкости отрезков цепей в сетке, а также термодинамической устойчивости систем полимер — растворитель.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast. 3, 2, 1971.
2. K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 885, 1974.
3. V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, Macromolecules, 5, 340, 1972.
4. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова, Докл. АН СССР, 220, 637, 1975.

5. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Мозжухина, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., A16, 2290, 1974.
 6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., A18, 1025, 1976.
 7. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A17, 2358, 1975.
 8. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
 9. Ю. С. Липатов, Л. В. Карабанова, Л. М. Сергеева, А. Е. Файнерман, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 18, «Наукова думка», 1976.
 10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.
 11. Л. М. Сергеева, Т. Т. Савченко, Ю. С. Липатов, Л. А. Концева, Каучук и резина, 1969, № 6, 17.
 12. И. Н. Бронштейн, К. А. Семенджяев, Справочник по математике. Изд-во техн. лит., 1953.
 13. A. A. Tager, T. J. Sholokhovich, Ju. S. Bessonov, Europ. Polymer J., 11, 321, 1975.
 14. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
 15. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
 16. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, «Высшая школа», 1967, стр. 127.
 17. С. С. Волцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», 1964.
 18. А. А. Тагер, К. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1958.
-