

УДК 541.11 : 541.64

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ В ТРОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

A. B. Геворкян

Изложено современное состояние вопроса о свойствах растворов гомополимеров и сополимеров (с различным распределением звеньев в цепи) в бинарных смесях растворителей. Обсуждается ряд специфических особенностей гидродинамического поведения макромолекул в таких системах. Показано, что избирательная адсорбция, проявляющаяся в смешанных растворителях, не может быть ответственной за несогласованность теории с экспериментом.

Результаты исследований, приведенные в данной работе, свидетельствуют, что в ряде систем полимер — бинарная смесь сохраняется гауссовая структура макромолекул ($[\eta]_0 \sim M^{1/2}$).

Рассмотрены конформационные свойства и переходы макромолекул от «сегрегированной» формы к статистической в зависимости от состава смешанных растворителей.

Библиография — 61 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	401
2. θ -Условия и невозмущенные размеры макромолекул в тройных полимерных системах	402
3. Тройные полимерные системы в хороших растворителях	405

1. Введение

Исследованию свойств растворов полимеров в тройных системах* в последние годы уделяется существенное внимание^{1–8}. Однако экспериментальный материал по данному вопросу пока еще недостаточен и разноречив, что, возможно, связано со специфической особенностью гидродинамического поведения сополимеров в растворах^{9, 10} или с проявлением селективных взаимодействий (избирательная адсорбция) в тройных системах — полимер + бинарная смесь¹¹. Окончательное решение вопроса может быть дано на основе дальнейших специальных исследований, ибо корреляция теории с экспериментом в тройных системах носит пока еще качественный характер.

В настоящей работе вкратце излагаются современные представления о термодинамике растворов полимеров в тройных системах. Здесь рассмотрены также некоторые результаты, полученные автором обзора при исследовании структуры и гидродинамического поведения молекул статистических сополимеров хлоропрена с изопреном, дихлорбутадиеном и соответствующих гомополимеров в смешанных идеальных растворителях^{12–18}.

* Под тройной полимерной системой мы и впредь будем подразумевать растворы сополимеров (с различным характером распределения звеньев в цепи: статистические, блок- и привитые сополимеры) и гомополимеров в бинарных смесях растворителей.

В отличие от гомополимеров, сополимеры неоднородны не только по конформациям, но и по составу, однако мы не касаемся композиционной неоднородности сополимеров, ограничиваясь лишь ссылкой на обзорную работу Литмановича и Изюмникова¹⁹.

2. θ -Условия и невозмущенные размеры макромолекул в тройных полимерных системах

Согласно современным представлениям, в θ -условиях, где осмотические силы отталкивания между растворенными макромолекулами полимера и молекулами растворителя компенсируются свертыванием молекулярных клубков из-за энергетической невыгодности контактов полимер — растворитель, устанавливаются «равновесные размеры» макромолекул, структура которых невозмущена влиянием растворителя²⁰. Иными словами, условию равенства нулю второго вириального коэффициента в разложении осмотического давления A_2 должно однозначно соответствовать отсутствие набухания молекулярного клубка ($\alpha=1$) и соблюдения условий $[\eta]_0 \sim M^{1/2}$. Однако результаты, полученные в недавних исследованиях, свидетельствуют, что гауссово распределение в тройных системах может быть нарушено ($[\eta]_0 \neq K_0 M^{1/2}$) (см., например,⁹). Кроме того, само понятие θ -точки (также и α) в настоящее время нуждается в определенных дополнениях, о чем свидетельствуют данные работ, в которых рассмотрены конформационные переходы макромолекул в критической области смешения полимер — растворитель^{21–23}. Кроме этого, необходимо обратить внимание и на существование как верхней, так и нижней критической температуры для ряда жестких и полужестких макромолекул^{24, 25}. Фазовое разделение с повышением температуры обнаружено также нами²⁶ для водных растворов поливинилметилового эфира (ПВМЭ) — «тепловая денатурация» макромолекул ПВМЭ — обусловленное разрушением межмолекулярных водородных связей полимер — растворитель²⁷. Примечательно, что в недавно опубликованной работе²⁸ Бенуа с Дондосом высказали предположение о существовании двух θ -точек для растворов полимеров в бинарных смесях, обусловленное проявлением селективных взаимодействий (избирательная адсорбция), что приводит кискажению гауссовой структуры макромолекул даже при условии $A_2=0$. Далее, эти же авторы на основании исследований температурной зависимости невозмущенных размеров клубков ряда полимеров в бинарных смесях пришли к выводу, что современная классическая теория растворов непригодна для сильно ассоциирующихся растворителей²⁹. Установлено, что величина K_0 в ассоциирующихся растворителях ниже K_0 , „идеал“, и увеличивается с ростом температуры (см. рис. 1). При экстраполяции K_0 к температуре кипения растворителя, когда ассоциация молекул растворителя исчезает, получают значение идеальной величины K_0 . Наблюдаемый эффект уменьшения невозмущенных размеров макромолекул в среде ассоциирующихся растворителей авторы²⁹ объясняют межмолекулярным взаимодействием полимер — растворитель, приводящим к образованию циклических структур, связанных водородными связями растворителя, что, в свою очередь, и обуславливает уменьшение $(\bar{h}^2)^{1/2}$ макромолекул. Однако выводы, сделанные в цитируемых выше работах не являются бесспорными, так как основываются не на непосредственном эксперименте, а на экстраполяции методом Штокмайера — Фиксмана вдали от θ -точки³⁰

$$[\eta] \cdot M^{-1/2} = K_0 + 0,51 \cdot \Phi_0 \cdot BM^{1/2}; \quad (1)$$

$$B = \bar{V}^2 (1 - 2\chi_1)/V_1 N_A$$

где \bar{V} — парциальный удельный объем полимера; V_1 — молярный объем растворителя; χ_1 — термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель.

Несмотря на то, что уравнение (1) считается достаточно обоснованным для оценки невозмущенных размеров макромолекул в растворах³¹, говорить о специфическом влиянии растворителя на основе расчетов по этому уравнению пока рано.

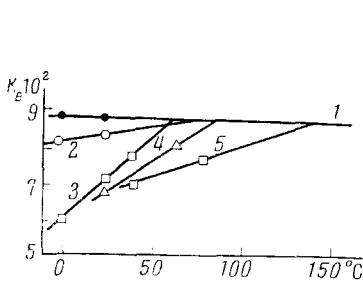


Рис. 1

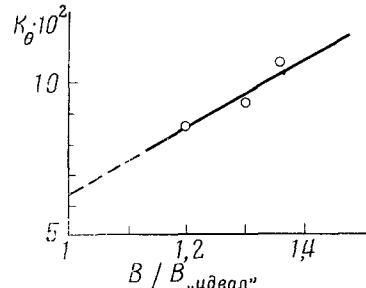


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость (см. работу²⁹) параметра K_θ для поливинилпиридина в разбавленных растворах: 1 — хлороформ; 2 — этанол; 3 — метанол; 4 — изопропанол; 5 — циклогексан.

Рис. 2. Изменение K_θ в зависимости от параметра B/B „идеал“, характеризующее несовместимость компонентов сополимерной цепи в растворах³⁸.

С другой стороны, Ковье³², исследовав невозмущенные размеры фракции полистирола ($\bar{M}_w = 2,2 \cdot 10^6$) в бинарных смесях растворителей, показал, что избирательная адсорбция не может быть ответственной за зависимость $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ от состава θ -растворителя, так как единой зависимости между $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ и параметром избирательной адсорбции λ' не было обнаружено.

Некоторые новые результаты по исследованию избирательной адсорбции в тройных полимерных системах, ее термодинамическая интерпретация, а также влияние на конформацию макромолекул содержатся в работах^{33,34}. Авторы этих работ утверждают, что существует определенная корреляция между набуханием макромолекулы a и избирательной адсорбцией в тройных системах, а изменение радиуса инерции макромолекул $(R^2)^{1/2}$ для растворов неполярных полимеров составляет $\leq 10\%$. Между тем в общизвестном явлении — зависимости размеров $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ от состава наблюдается количественная закономерность: $[\eta]_\theta$ и $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ проходят через резкий максимум (это различие в $[\eta]_\theta$ и $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ составляет ~ 30 и 10% соответственно).

Конформационные переходы кооперативного характера с изменением состава θ -растворителя были обнаружены также для молекул неионизованной полиметакриловой кислоты^{35,36}.

Специфическое влияние θ -растворителей на структуру макромолекул в тройных системах, обнаруженное Поддубным с сотр. в работе³⁷, авторы объясняют в основном значительной полярностью исследованного сополимера. В работах^{11,38} это влияние связывают с термодинамическим параметром взаимодействия компонентов сополимера в данном растворителе χ_{AB} . Согласно данным работы³⁸, существует линейная зависимость между найденными значениями K_θ (экстраполяцией по³⁰) и χ_{AB} , так что экстраполяция к $\chi_{AB} = 0$ (см. рис. 2) дает значение K_θ , отвечающее правилу аддитивности. Изменением параметра χ_{AB} с температурой обуславливается также сильная температурная зависимость невозмущенных

размеров. Кстати, анализ температурной зависимости невозмущенных размеров клубков сополимеров стирола с акрилонитрилом, метилметакрилатом и соответствующих гомополимеров в растворах показывает, что свобода вращения вокруг ординарной связи между разнородными мономерами в большей степени зависит от температуры, нежели свобода вращения вокруг тех же связей между однотипными звеньями³⁹. Значительная чувствительность близкодействия к изменению θ -температуры была установлена также нами^{15,16} для молекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном, хотя влияние дополнительных

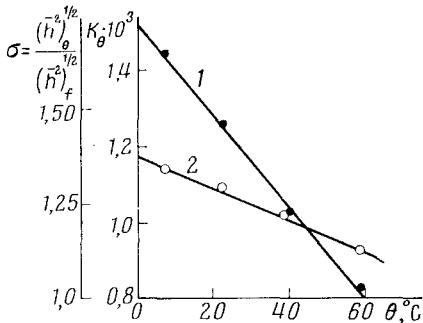


Рис. 3

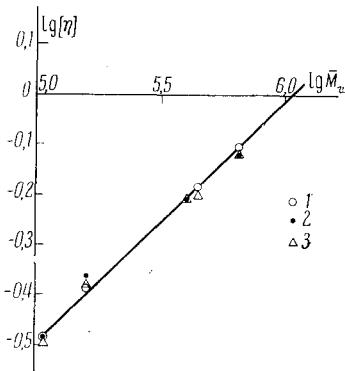


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость конформационных параметров $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ (1) и $\sigma = (\bar{h}^2)_\theta^{1/2}/(\bar{h}^2)_i^{1/2}$ от θ -температуры для статистического сополимера СПХДХБ в растворах.

Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для фракций СПХДХБ в бинарных смесях растворителей при $\theta = 25,4^\circ$: 1 — хлороформ + ацетон, 1,33 : 1 по объему; 2 — бензол + метанол, 5,18 : 1; 3 — тетрахлорметан + *n*-октан, 1 : 1.

взаимодействий ближнего порядка между разнородными звеньями в цепях сополимера на величину $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ совершенно незначительно^{12,13}. Как видно из рис. 3, увеличение θ -температуры ($\sim 50^\circ$) приводит к уменьшению невозмущенных размеров в среднем на 15%.

Приведенные выше соображения не исключают возможности сохранения гауссовой структуры молекулярных клубков в бинарных смесях. Действительно, как было показано нами в работе¹⁸ (см. рис. 4), природа θ -растворителей (в данном случае их полярность) не только не изменяет гауссово распределение в случае сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном (СПХДХБ), но и не влияет на значения $[\eta]_\theta$, хотя для молекулярных цепей из однотипных звеньев¹⁴ влияние электростатического взаимодействия полимер—бинарная смесь на величину $[\eta] \sim (\bar{h}^2)_\theta^{3/2}$ уже достаточно ощутимо. Тот факт, что оно не проявляется в цепях СПХДХБ, по-видимому, можно объяснить меньшей полярностью растворенных молекул сополимера, что вызвано преобладанием звеньев дихлорбутадиена 1,4-транс-конфигурации. Аналогичная зависимость невозмущенных размеров макромолекул от M (т. е. $[\eta]_\theta \sim M^{1/2}$) была получена в работе⁴⁰ для бутадиен-нитрильных сополимеров, что, по мнению авторов, связано с невозможностью образования в цепях сополимера достаточно длинных микроблоков из однотипных звеньев.

Гауссовая структура макромолекул сополимеров в θ -состоянии не искается также, если взаимодействие полимер — растворитель для

компонентов цепи почти одинаково^{10,41}. Данные, полученные Инагаки с сотр. при детальном изучении свойств растворов блок- и статистических сополимеров стирола с метилметакрилатом, показывают⁴¹, что в циклогексаноле для блок-сополимеров (с различным содержанием стирола) и соответствующих гомополимеров θ -температуры очень мало отличаются, тогда как для статистических сополимеров θ -температура заметно меняется при различном содержании стирола, проходя через (рис. 5) минимум вблизи эквимолярного состава сополимера. В 2-этоксиэтаноле образцы блок-сополимера имеют более высокую θ -температуру, чем аналогичные по составу образцы статистического сополимера, что, по-видимому, объясняется внутримолекулярным взаимодействием между звенями стирола и метилметакрилата. Близость конформационных и термодинамических свойств молекул блок-сополимеров к усредненным свойствам гомополимеров тем не менее несколько противоречит существующим представлениям³.

Конформационный анализ макромолекул, приведенный для большого количества сополимеров с различной структурой, показывает^{42–46}, что невозмущенные размеры клубка подчиняются (с незначительным отклонением) правилу простой аддитивности (т. е. взаимодействия ближнего порядка в цепях сополимера таковы, как в соответствующих гомополимерах). Явное исключение из этого правила составляют привитые (частично и блок-) сополимеры, для которых влияние взаимодействий между разнородными звенями на величину $(\bar{h}^2)^{1/2}$ (или термодинамическую гибкость) существенно. Так, например, исследования оптических и гидродинамических свойств растворов привитых сополимеров полиметилметакрилат — полистирол⁴⁷ показали, что жесткость такой макромолекулы, моделируемой Цветковым с сотр. персистентной цепью, на порядок превышает величину, получаемую обычно для карбоцепных макромолекул²⁰. Как предполагают авторы⁴⁷, большая жесткость цепей привитого сополимера вызвана взаимодействием боковых групп, образующих внутримолекулярные структуры с высокой степенью ориентационного порядка, что и обеспечивает большую оптическую анизотропию макромолекулы.

3. Тройные полимерные системы в хороших растворителях

В некоторых работах по изучению тройных полимерных систем установлено^{50–53}, что в селективных растворителях происходит внутрицепное фазовое разделение сополимера («сегрегированная конформация» клубка), когда нерастворимая часть «высаживается», закручиваясь «на себя», что уменьшает до минимума взаимодействие между разнородными звенями цепи (или число «гетероконтактов»). Поэтому внутрицепные и межцепные взаимодействия сегментов в таком растворе сильно различаются.

Согласно⁵⁴ существует определенный состав бинарной смеси растворителей, отвечающий переходу от «сегрегированной» формы к статистической. Выше этого переходного состава (или температуры) существует «сегрегированная конформация», а ниже — статистическая, причем первая исключает, а вторая допускает контакт между звенями различной природы, принадлежащими данному сополимеру. Естественно, что эти переходы сопровождаются большими конформационными изменениями (резко уменьшаются или увеличиваются размеры сополимерной цепи и соответственно вязкость раствора). Наличие избирательных взаимодействий в растворах сополимеров обуславливает специфику их термодинамического и гидродинамического поведения. Своеобразный эффект, свя-

занный с проявлением таких взаимодействий, иллюстрирован на рис. 6, заимствованном из работы⁴⁰, для растворов фракций статистического сополимера бутадиена с акрилонитрилом.

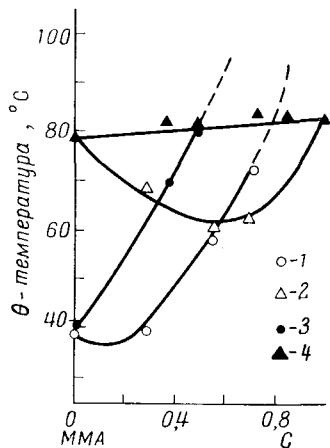


Рис. 5

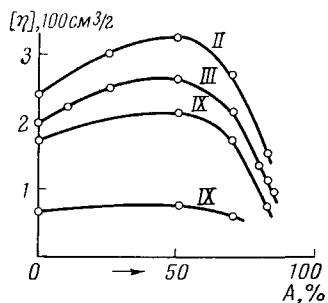


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость θ -условий от содержания стирола для статистических (1, 2) и блок-сополимеров (3, 4) стирола (С) с метилметакрилатом (ММА) в циклогексаноле (2, 4) и 2-этоксиэтаноле (1, 3) согласно⁴¹.

Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости фракций сополимера бутадиена с акрилонитрилом от состава смеси метилэтилкетон+циклогексан (у кривых указаны номера фракций, см.⁴⁰).

Рис. 7. Зависимость показателя степени а уравнения Марка — Хаувинка (1) и параметра В (2) от состава смешанного растворителя (метанол+ацетон)⁴⁹

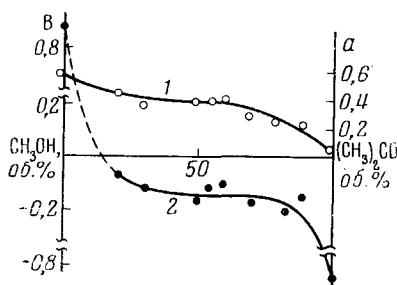


Рис. 7

Если на растворы сополимеров распространить обычные представления, применяемые для гомополимеров, и охарактеризовать гидродинамическое поведение молекулярного клубка величиной исключенного объема сегмента Z , равной

$$Z = \int_0^\infty \{1 - \exp[-U(r)/kT]\} 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

($U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух сегментов, находящихся на расстоянии r), то для статистического сополимера⁵⁵:

$$\langle Z \rangle_{\text{стат}} = X^2 Z_{AA} + (1-X)^2 Z_{BB} + 2X(1-X) Z_{AB}, \quad (3)$$

где X — весовая доля компонента А в цепи.

Параметры, характеризующие взаимодействие между звеньями А, В и АВ₁ соответственно равны

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2V_1 \left(\frac{1}{2} - \chi_{A_1} \right); \quad Z_{BB} = 2V_1 \left(\frac{1}{2} - \chi_{B_1} \right); \\ Z_{AB} &= \frac{Z_{AA} + Z_{BB}}{2} + V_1 \chi_{AB}. \end{aligned} \quad (4)$$

(индекс 1 относится к растворителю).

Аналогичные выводы формул сделаны в работе⁵⁵ для привитых и блок-сополимеров, однако ввиду их громоздкости мы не будем рассматривать эти уравнения.

Из приведенных выше соотношений видно, что когда для статистического сополимера и одного из соответствующих гомополимеров (A) выполняются θ -условия (т. е. $\langle Z \rangle_{\text{стат}} = 0$ и $Z_{AA} = 0$), то другой компонент может при χ_{AB} положительном находиться несколько ниже своей θ -температуры ($Z_{BB} < 0$). Это так называемые «отрицательные объемные эффекты», которые действительно наблюдали ряд авторов^{9, 53}. Однако, как следует из экспериментальных данных работы⁹, величина Z_{BB} для исследованных сополимеров еще настолько мала, что заметного «высаживания» звеньев компонента B и соответственно искажения гауссовой структуры не происходит. В случае же селективных растворителей, когда коэффициенты при Z_{AA} , Z_{BB} , Z_{AB} становятся функцией селективности растворителя, увеличивается вероятность контактов между звеньями нерастворимого компонента, что, очевидно, и приводит к искажению конформации клубка и, в конечном итоге, к его «расслоению»^{48–52, 54}. Применение перекрестно-селективных растворителей и их смесей (для статистического сополимера метакриловой кислоты с метилметакрилатом в⁵³) дает возможность проследить за непрерывным переходом от вторичной структуры одного типа к структуре другого типа, через стадию наиболее развернутой конформации вследствие неизбирательной сольватации обоих типов звеньев в бинарных смесях (рис. 7).

В связи с тем, что в литературе часто пытаются связать коэффициент набухания α молекул сополимеров в растворах с термодинамическим параметром χ_{AB} взаимодействия между разнородными звеньями сополимера друг с другом и с растворителем^{38, 56}, необходимо отметить одну специфическую особенность термодинамических свойств растворов привитых сополимеров, обнаруженную в работах Эскина с Барановской^{56, 58}. Авторы установили, что для привитых сополимеров полистирола с полиметилметакрилатом ($X_A = 0,9$) с достаточно большими молекулярными весами ($\bar{M}_w > 1 \cdot 10^6$) второй вириальный коэффициент $A_2 \approx 0$. В самом деле, расчет величины A_2 , основанный на теории растворов полимеров Флори⁵⁹

$$A_2 = \frac{N_A Z}{2M^2} F(Z), \quad (5)$$

где $F(Z)$ — функция термодинамических параметров межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель, с учетом гидродинамической непротекаемости клубков⁴⁷ показывает, что для растворов привитых сополимеров ПС с ПММА⁵⁷ A_2 на порядок меньше, чем для растворов гомополимеров, и убывает с молекулярным весом значительно быстрее. Естественно, что при определении θ -условий (например, интерполяцией температурной зависимости A_2 , определенной методом светорассеяния) для молекул привитых сополимеров указанное свойство их растворов должно быть обязательно учтено.

Экспериментальные факты, которые привел Инагаки с сотр.⁴², свидетельствуют, однако, что взаимодействия дальнего порядка ни в каких условиях не исчезают между разнородными звеньями, даже когда взаимодействия дальнего порядка между однотипными звеньями совершенно не влияют на конформацию макромолекул.

В заключение хотелось остановиться на новой работе Дондоса и Патерсона⁶⁰, в которой авторы рассматривают характеристическую вязкость полимеров в смешанных растворителях, используя результаты теоретической работы⁶¹ по учету влияния избирательной адсорбции на тер-

модинамические свойства растворов полимеров. Полученное ими соотношение для разности характеристической вязкости растворов полимеров (с учетом и без учета избирательной адсорбции) в бинарных смесях имеет вид:

$$\Delta[\eta] = \frac{1,02\bar{V}^2\Phi_0 MG^E (\varphi_2^0)}{N_A VRT}, \quad (6)$$

где V — молярный объем смешанного растворителя; φ_2^0 — объемная доля второго компонента в растворителе; G^E — избыточная свободная энергия смешения компонента растворителя.

Проверкой этого уравнения на различных тройных полимерных системах установлено лишь качественное согласие; количественные данные различаются на один-два порядка и, как отмечают авторы, селективной адсорбцией вряд ли можно объяснить это разногласие теории с экспериментом. Тем не менее полученная из теоретических предпосылок слабая температурная зависимость характеристической вязкости в бинарных смесях, описываемая соотношением

$$-T \frac{\partial(\Delta[\eta])}{\partial T} = \frac{1,02\bar{V}^2\Phi_0 MH^E (\varphi_2^0)}{N_A VRT}, \quad (7)$$

где H^E — теплота смешения бинарных смесей растворителей, достаточно удовлетворительно согласуется с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F r o e l i c h, H. В е п о i t, Makromolek. Chem., **92**, 240 (1966).
2. H. В е п о i t, P. R e m p p, A. D o n d o s, J. Polymer Sci., **B4**, 293 (1966).
3. H. В е п о i t, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., **70**, 286 (1966).
4. T. K o t a k a, J. H i g a k a m i, H. I n a g a k i, J. Phys. Chem., **72**, 829 (1968).
5. С. В. Б е р е з а, С. Р. Р а ф и к о в, Е. А. Б е к т у р о в, Р. Е. Л е г к у н е ц, Высокомол. соед., **A10**, 2536 (1968).
6. I. Ya. P o d d u b n i y, V. A. G r e c h a n o v s k i i, A. V. P o d a l i n s k i i, J. Polymer Sci., **C16**, 3109 (1968).
7. A. D o n d o s, P. R e m p p, H. В е п о i t, Makromolek. Chem. **130**, 233 (1969).
8. J. D a n o n, R. D e g a i, Europ. Polym. J., **5**, 653 (1969).
9. И. Я. П од дуб ный, Е. Г. Э рен бур г, Г. Г. К арташева, ДАН, **166**, 1132 (1966).
10. Е. Г. Э рен бур г, Г. Г. К арташева, М. А. Еремина, И. Я. П од дуб ный, Высокомол. соед., **A9**, 2709 (1967).
11. A. D o n d o s, H. В е п о i t, Europ. Polym. J., **4**, 561 (1968).
12. А. В. Г е в о р к я н, Е. С. Е г и я н, Р. А. Карапетян, Л. Г. М елко нян, Ученые зап. ЕрГУ, **1969**, вып. 3, 40.
13. А. В. Г е в о р к я н, Е. С. Е г и я н, Н. Г. О га пе ся н, Р. В. Б аг дас а р я н, Высокомол. соед., **12A**, 1078 (1970).
14. А. В. Г е в о р к я н, Л. Х. С и м о н я н, Ученые зап. ЕрГУ, **1971**, № 2, 47.
15. А. В. Г е в о р к я н, Высокомолекул. соед., **13Б**, 137 (1971).
16. A. V. G e v o r k j a n, Tesises Conference Thermodynamics of ternary Polymeric Systems, Bratislava, 1970.
17. А. В. Г е в о р к я н, Р. А. Карапетян, А. С. М ар г а р я н, Научн. труды ВНИИПолимер, **1971**, вып. 1—2, 35.
18. А. В. Г е в о р к я н, Е. С. Е г и я н, Л. Х. С и м о н я н, Арм. хим. журн. **24**, 1017 (1971).
19. А. Д. Л ит ман ович, А. Л. И зюм ников, в Сб. Новое в методах исследования полимеров. «Мир», М., 1968, стр. 200.
20. В. Н. Ц в ет к о в, В. Е. Э ски н, С. Я. Ф ре п к е ль, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
21. В. Е. Э ски н, И. Н. С е р д ю к, Высокомол. соед., **A11**, 372 (1969).
22. Ю. Е. Э йз н е р, Там же, **A11**, 364 (1969).
23. T. O g o f i n o, J. Polymer Sci., **A (2)**, 575 (1968).
24. W. B u r g h a r d, Polymer, **10**, 467 (1969).

25. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **12Б**, 597 (1970).
26. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, Г. А. Чухаджян, Там же, (в печати).
27. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, Н. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, Там же (в печати).
28. A. Dondos, H. Venoit, J. Polymer Sci., **B7**, 335 (1969).
29. A. Dondos, H. Venoit, Makromolek. Chem., **129**, 35 (1969).
30. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137 (1963).
31. J. M. G. Covic, Polymer, **7**, 478 (1966).
32. J. M. G. Covic, J. Polymer Sci., **C23**, 267 (1968).
33. I. M. G. Covic, Pure and Appl. Chem., **23**, 355 (1970).
34. A. Dondos, C. r., **C272**, 1419 (1971).
35. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомол. соед., **A10**, 1834 (1968).
36. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Там же, **A12**, 1363 (1970).
37. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречаповский, Там же, **8**, 1556 (1966).
38. A. Dondos, H. Venoit, Makromolek. Chem., **118**, 165 (1968).
39. Y. Shimura-Kambé, J. Phys. Chem., **72**, 4104 (1968).
40. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Высокомол. соед., **11A**, 400 (1969).
41. H. Ohnuma, T. Kotaka, H. Inagaki, Polymer, **10**, 5 17 (1969).
42. H. Matsuda, K. Yamano, H. Inagaki, J. Polymer Sci., **A7(2)** 609 (1969).
43. H. Fischer, W. Mächtle, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymere, **230**, 221 (1969).
44. M. Wallach, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **10**, 1248 (1968).
45. H. Baumapp, H. Lange, Angew. makromolek. Chem., **9**, 16 (1969).
46. J. Velickovic, D. Joranovic, I. Vukajlovic, Makromolek. Chem., **129**, 203 (1969).
47. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомол. соед., **A10**, 943 (1968).
48. С. Е. Бреслер, Л. М. Пирков, С. Я. Френкель, А. А. Лайус, С. И. Кленин, Там же, **4**, 250 (1962).
49. Y. Gallot, E. Franta, P. Reimann, H. Venoit, J. Polymer Sci., **C4**, 473 (1963).
50. H. Inagaki, T. Miyamoto, Makromolek. Chem., **87**, 166 (1965).
51. Е. А. Бектуров, С. В. Береза, Р. Е. Легкунец, Л. А. Бимендина, Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., **1968**, № 6, 78.
52. С. В. Береза, Е. А. Бектуров, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., **A11**, 1681 (1969).
53. Е. А. Бектуров, Р. Е. Легкунец, Там же, **A12**, 626 (1970).
54. A. Dondos, Europ. Polymer J., **5**, 767 (1969).
55. D. Froelich, G. Boeckel, H. Venoit, C. r. 259, 4675 (1964).
56. D. Froelich, H. Venoit, Makromolek. Chem., **92**, 224 (1966).
57. И. А. Бараповская, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, **3**, 76 (1969).
58. В. Е. Эскин, И. А. Бараповская, Высокомол. соед., **A11**, 768 (1969).
59. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
60. A. Dondos, D. Patterson, J. Polymer Sci., **A7 (2)**, 209 (1969).
61. J. Pouchly, K. Solc, A. Zivny, Czechosl. Chem. Comm., **34**, 2716 (1969).

Всес. научно-исслед. и проектный ин-т
полимерных продуктов, Ереван