

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО  
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 541.64:532.77

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ РЕДКОСШИТЫХ  
ГИДРОГЕЛЕЙ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

© 2020 г. Л. В. Адамова<sup>а,\*</sup>, А. П. Сафронов<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Lidia.adamova@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методами равновесной изотермической сорбции и микрокалориметрии изучено влияние соотношения звеньев различной природы в макромолекулярной сетке гидрогелей сополимеров акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот на термодинамические параметры взаимодействия с водой. Экспериментально измерены изотермы сорбции паров воды на высушенных гидрогелях и концентрационные зависимости энтальпии набухания частично набухших гидрогелей в избытке воды. Рассчитаны значения эффективного интегрального параметра Флори–Хаггинса  $\chi$ , а также его энтальпийной  $\chi_H$  и энтропийной  $\chi_S$  составляющих. Величины параметра Флори–Хаггинса закономерно возрастают с увеличением содержания звеньев МАК в сополимерах, что означает ухудшение взаимодействия с водой и согласуется с уменьшением их степени набухания. Значения  $\chi_H$ , напротив, уменьшаются с ростом содержания звеньев МАК в сополимерах. Это свидетельствует о том, что вода энергетически более сильно взаимодействует с сеткой ПМАК, чем с ПАК, несмотря на более гидрофильный характер последней. Величины  $\chi_S$  положительны для всех систем, что отвечает отрицательной некомбинаторной энтропии набухания гелей. Результаты обсуждены с точки зрения баланса гидрофильной и гидрофобной гидратации в гелях на основе АК и МАК.

**Ключевые слова:** гидрогели, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, сорбция, калориметрия, параметр Флори–Хаггинса

**DOI:** 10.31857/S004445372012002X

Гидрофильные гели слабосшитых полимеров в последние годы являются объектами пристального интереса исследователей. Особое внимание привлекают гели полиэлектролитной природы, полимерная сетка которых содержит ионогенные группы, способные диссоциировать в воде. Одним из ярких проявлений полиэлектролитной природы гелей является способность поглощать и удерживать огромные количества растворителя и обратимо изменять свой объем под влиянием внешних факторов. Благодаря этим свойствам полиэлектролитные гели находят применение в медицине в качестве биосовместимых полимеров, в фармакологии для доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением, в хроматографии, при решении экологических проблем, для иммобилизации воды [1–6]. Для этих целей широко используются гели на основе полиакриловой кислоты, которые часто модифицируют с помощью синтетических или природных полимеров, в том числе с помощью сополимеризации [7–11]. Одним из способов такой модификации может служить получение гидрогелей

сополимеров акриловой  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  (АК) и метакриловой  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  (МАК) кислот [1, 3, 12, 13].

Полимерные кислоты – полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) имеют достаточно линейное строение цепи, каждое звено которой содержит гидрофильную карбоксильную группу, которая обеспечивает взаимодействие с водой посредством образования водородных связей. Единственным различием в химическом строении звеньев ПАК и ПМАК является наличие гидрофобной метильной группы, присутствующей в звене последней. Однако это приводит к существенной разнице в термодинамических характеристиках взаимодействия этих полимеров с водой, которая обусловлена двумя причинами: Во-первых – это сильная ассоциация цепей ПАК, не характерная для ПМАК, во-вторых – существенная роль гидрофобной гидратации в растворах ПМАК, под которой понимают структурирование молекул воды вокруг неполярных групп растворенного вещества [12, 14, 15]. Эти особенности проявляются не только в растворах линей-

ных полимеров ПАК и ПМАК, но и в слабосшитых гидрогелях на их основе. В частности, они обуславливают объемные эффекты набухания и сжатия гидрогелей.

Объемная степень набухания геля определяется суммой нескольких вкладов различной физической природы, важнейшим из которых является взаимодействие сетки геля с растворителем [2]. Представляет интерес проследить, как взаимодействие с водой (гидратация) полимерной сетки гидрогелей сополимеров ПАК и ПМАК зависит от соотношения звеньев АК и МАК в составе сополимера.

Для термодинамического описания процесса взаимодействия редкосшитого полиэлектролитного геля с растворителем могут быть использованы известные теоретические подходы, сформулированные для растворов линейных полимеров [16–18]. Важную роль для характеристики межмолекулярного взаимодействия геля с растворителем играет параметр Флори–Хаггинса  $\chi$  [16], представляющий собой свободную энергию обмена парных контактов звеньев полимера и молекул растворителя, нормированную к энергии теплового движения. В соответствии с теорией Флори–Хаггинса параметр  $\chi$  связан с изменением химического потенциала растворителя уравнением

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1 - \varphi) + \varphi + \chi\varphi^2], \quad (1)$$

где  $\varphi$  – объемная доля полимера в растворе.

В настоящее время этот параметр рассматривается как сумма энтальпийного  $\chi_H$  и энтропийного  $\chi_S$  вкладов [18]

$$\chi = \chi_H + \chi_S. \quad (2)$$

Одним из прямых термодинамических методов определения параметра Флори–Хаггинса является сорбционное измерение величины относительного давления пара ( $P_1/P_1^0$ ) над системой полимер–низкомолекулярная жидкость в широкой области концентраций

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln \frac{P_1}{P_1^0} = \ln(1 - \varphi) + \varphi + \chi\varphi^2. \quad (3)$$

Задача настоящей работы состояла в термодинамическом анализе взаимодействия гелей сополимеров акриловой и метакриловой кислот с водой, рассмотрении влияния состава сополимера на параметр Флори–Хаггинса и его энтальпийную и энтропийную составляющие.

ПАК, ПМАК и их сополимеры находятся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии, которое существенным образом сказывается на термодинамических функциях растворения, и вследствие этого на изотермах сорбции. Для таких систем величина  $\chi$ , рассчитываемая по

уравнению (3), является эффективным параметром, включающим наряду со вкладом бинарного взаимодействия полимера с растворителем также и вклад релаксации стеклообразного состояния полимера.

Для нахождения величины эффективного интегрального параметра  $\chi$  был использован метод изотермической сорбции паров воды, энтальпийный вклад  $\chi_H$  определяли методом изотермической калориметрии. По уравнению (2) рассчитывали энтропийный вклад в параметр взаимодействия  $\chi_S$ . Ниже будут представлены закономерности измерения этих величин в зависимости от соотношения гидрофобных и гидрофильных звеньев в гидрогелях сополимеров АК и МАК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сшитые гидрогели полиакриловой кислоты (ПАК), полиметакриловой кислоты (ПМАК) и их сополимеров с различным соотношением мономеров. Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе с концентрацией мономера 1.6 М. Инициатором служил персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Сшивающий агент метиленадиакриламид (МДАА)  $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_2)_2$  брали в молярном отношении 1 : 100 к мономеру. Полимеризацию проводили при температуре 70°C в течение 2 ч. После этого гели промывали в дистиллированной воде в течение двух недель при ежедневной смене воды до достижения в ней постоянного значения pH 6.2. Ниже гели сополимеров АК и МАК будут маркированы СП (АК $_{nn}$ МАК $_{mm}$ ), где  $nn$ ,  $mm$  обозначают мольный процент АК и МАК в мономерной смеси при синтезе.

Равновесную степень набухания гелей в воде (содержание воды в структуре гидрогеля, отнесенное к массе полимерной сетки) определяли гравиметрическим методом, высушивая до постоянной массы образцы отмытых гелей.

Для калориметрических и сорбционных измерений гели высушивали: сначала при 70°C на воздухе, затем при остаточном давлении  $10^3$  Па до постоянной массы.

Сорбцию паров воды высушенными образцами гелей изучали при 25°C двумя методами: весовым и объемным. Объемный метод реализовали с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics) с приставкой для сорбции паров. Принцип метода заключается в определении количества сорбированного вещества по уменьшению давления пара сорбата, находящегося в парообразной фазе и занимающего определенный заранее прокальброванный объем. При использовании весового варианта сорбционного метода количество

сорбированных паров измеряли с помощью кварцевых спиральных весов Мак-Бэна чувствительностью 0.3 мм/мг. Равновесное давление пара воды определяли оптическим манометром ОМ-2. Количество поглощенных паров воды определяли с точностью 3%. Погрешность в определении давления пара не превышала 1%. Результаты двух независимых методов хорошо согласуются друг с другом.

Измерения энтальпии набухания гелей в воде при 25°C проводили с использованием микрокалориметра Кальве лабораторной конструкции с объемом ячеек 10 см<sup>3</sup>. Предварительно были приготовлены образцы гелей, содержащие разное количество воды. Для этого к точным навескам высушенного геля добавляли воду, так чтобы получить частично набухшие гели, содержание полимера в которых варьировалось от 10 до 100%. Затем в калориметрической ячейке к образцам частично набухших гелей добавляли избыток воды и измеряли зависимость энтальпии набухания до равновесия от содержания полимера в частично набухшем геле. Абсолютная погрешность калориметрических измерений, по данным электрической калибровки прибора, составляла ±0.02 Дж. Измеряемые тепловые эффекты составляли не менее 0.4 Дж, относительная погрешность измерений не превышала 5%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения равновесной степени набухания гидрогелей сополимеров АК и МАК в воде при 25°C. Видно, что степень набухания закономерно уменьшается при переходе от ПАК к ПМАК с увеличением доли метакриловой кислоты в составе сополимера. Это связано с более гидрофильной природой звеньев ПАК по сравнению с ПМАК, звенья которой содержат гидрофобную метильную группу.

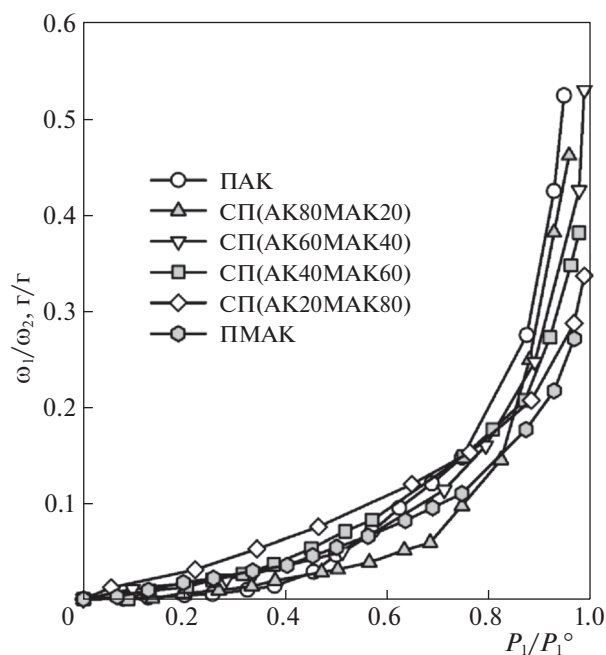
Более сложным образом состав сополимера влияет на поглощение паров воды. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды гелями ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК разного состава в координатах: отношение массовых долей воды и полимера ( $\omega_1/\omega_2$ ) – относительное давление пара воды ( $P_1/P_1^0$ ). Видно, что изотермы имеют небольшой S-образный участок в области малых относительных давлений пара, характерный для стеклообразных рыхлоупакованных полимеров и обусловленный одновременно протекающими процессами адсорбции и набухания [18–20]. Сорбционная способность гелей монотонно изменяется с составом сополимера и изотермы пересекаются друг с другом. В области малых значений  $P_1/P_1^0$  большей сорбционной способностью обладает ПМАК и сополимеры,

**Таблица 1.** Степени набухания в воде ( $\alpha$ ) и параметры взаимодействия в водных растворах сополимеров АК/МАК разного состава

[АК]/[МАК]	$\alpha$ , г/г	$\chi$	$\chi_H$	$\chi_S$
100/0	132	0.61	0.18	0.42
80/20	107	0.74	0.15	0.59
60/40	31	0.81	0.02	0.79
40/60	17	0.82	–0.03	0.85
20/80	16	0.92	–0.03	0.95
0/100	14	0.98	–0.04	1.02

Обозначения: [АК]/[МАК] – соотношение звеньев АК/МАК в гидрогеле.

обогащенные ею, в области высоких относительных давлений сорбционная способность больше у ПАК и сополимеров с большим содержанием последней. Поведение в области малых относительных давлений связано с уменьшением плотности упаковки цепей ПМАК по сравнению с ПАК, обусловленной наличием метильных групп, приводящей к уменьшению их ассоциации в растворе и большей доступности полярных групп полимеров для молекул воды [21]. В области высоких значений  $P_1/P_1^0$  основную роль играет термодинамическое сродство полимеров к воде, которое у ПАК выше, чем у ПМАК [13].



**Рис. 1.** Изотермы сорбции паров воды при 25°C высушенными гелями ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК.

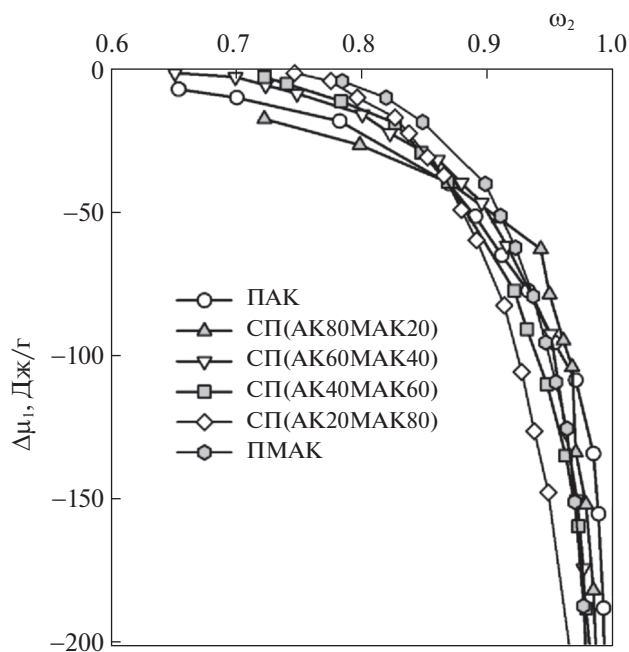


Рис. 2. Зависимости разности химического потенциала воды  $\Delta\mu_1$  при 25°C от весовой доли полимера в набухших гелях ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК.

На основании изотерм сорбции при  $T = 298$  К рассчитывали зависимость разности удельных химических потенциалов воды от содержания воды в структуре геля на разных стадиях процесса сорбции:

$$\Delta\mu_1 = \left( \frac{RT}{M_1} \right) \ln \left( \frac{P_1}{P_1^0} \right), \quad (4)$$

где  $M_1$  — молярная масса воды.

Как следует из рис. 2, зависимости величин  $\Delta\mu_1$  от содержания воды в гидрогеле лежат в области отрицательных значений и коррелируют с изотермами сорбции: чем выше сорбционная способность ксерогеля, тем более отрицательны изменения химического потенциала.

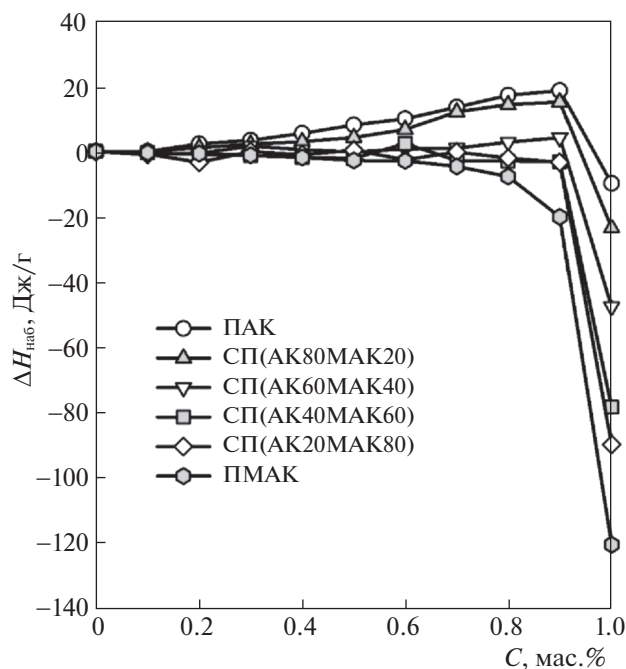
Из этих данных по уравнению (3) рассчитывали значения эффективного параметра Флори–Хаггинса для сополимеров разного состава в зависимости от количества сорбированной воды. Значения  $\chi$  резко зависели от концентрации раствора при большом содержании полимера. Это связано с тем, что при малом содержании сорбированной воды структура полимерной сетки отвечает рыхлой стеклообразной упаковке, для которой характерен неравновесный свободный объем [22, 23]. При увеличении количества сорбированной воды значения  $\chi$  стремились к постоянной величине при отношении массовых долей воды и полимера ( $\omega_1/\omega_2$ ) близких к 0.5, что отвечало максимальной величине адсорбции на изо-

терме при  $P_1/P_1^0 = 0.95$ . Данные предельные значения  $\chi$  использовали для характеристики термодинамического сродства полимера к воде, они представлены в табл. 1. Вместе с тем, следует отметить, что приведенные в табл. 1 значения  $\chi$  носят эффективный характер, поскольку при их расчете использовали уравнение (3), не учитывающее особенностей стеклообразного состояния полимера. В литературе представлены [22, 23] теоретические модели, позволяющие учесть вклад релаксации стеклообразного состояния в термодинамические функции смешения полимера с растворителем. Одна из таких моделей была, в частности, использована в работе [13] для определения параметра  $\chi$  ионизированных редкосшитых ПАК и ПМАК. Сопоставление значений параметра  $\chi$ , представленных в табл. 1 для ПАК и ПМАК с литературными данными показывает, что значения параметра Флори–Хаггинса, обусловленные бинарным взаимодействием полимера с водой приблизительно на 30% ниже эффективного параметра  $\chi$ .

Как следует из табл. 1, значения эффективного параметра Флори–Хаггинса закономерно возрастают с увеличением содержания ПМАК в сополимерах, что означает ухудшение взаимодействия гелей с водой и согласуется с уменьшением их степени набухания.

На рис. 3 представлены зависимости энтальпии набухания в избытке воды для предварительно набухших гелей ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК разного состава в координатах: энтальпия набухания в расчете на 1 г полимерной сетки — весовая доля полимера в частично набухшем геле. Эти зависимости для всех систем носят знакопеременный характер и имеют вид, описанный в литературе для систем стеклообразный полимер — низкомолекулярная жидкость [24–26]. В этом случае участок в диапазоне концентраций от 0 до 90% характеризует качество растворителя, а участок в диапазоне от 90 до 100% отвечает экзотермическому вкладу стеклообразной структуры полимера в энтальпию смешения. По мере увеличения содержания звеньев МАК в составе сополимера наблюдается смещение зависимостей в область более отрицательных значений. Точки пересечения зависимостей с осью  $\omega_2 = 1$  отвечают энтальпиям набухания полностью высушенных гелей с содержанием полимера 100%.

На рис. 4 представлена зависимость энтальпии набухания полностью высушенных гелей (100% полимера) от содержания звеньев МАК. Виден линейный рост отрицательных значений энтальпии набухания с увеличением содержания звеньев МАК в сополимере. Это связано с более рыхлой упаковкой макромолекул ПМАК в стеклообразной структуре по сравнению с ПАК [15, 21] и закономерным уменьшением плотности упаков-



**Рис. 3.** Энтальпия набухания частично набухших гелей ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК в избытке воды в зависимости от массовой доли ( $C$ ) полимера в частично набухом геле.

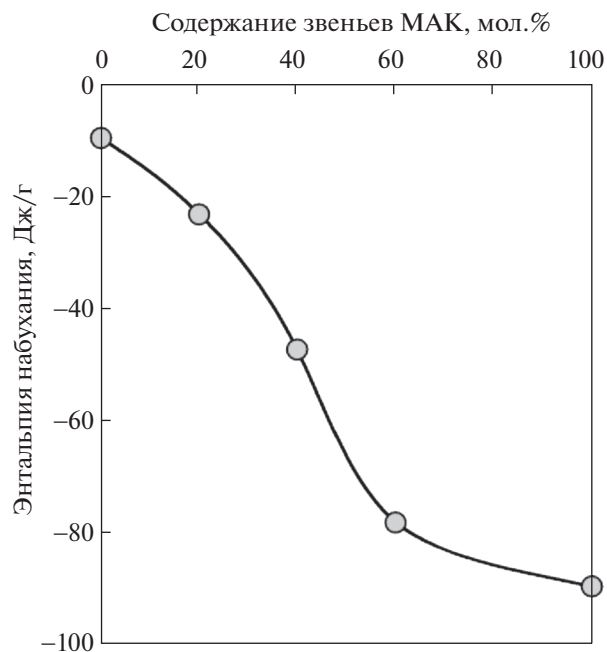
ки макромолекул сополимеров АК/МАК при увеличении содержания звеньев МАК в их составе. В литературе показано [22, 23], что в структуре стеклообразного полимера имеются неравновесные вакансии, которые заполняются растворителем, обуславливая, таким образом, большой дополнительный экзотермический вклад в энтальпию набухания. Поэтому энтальпийный параметр Флори–Хаггинса  $\chi_H$ , характеризующий энергию взаимообмена парных контактов звеньев полимера и молекул растворителя, определяли по участку концентрационной зависимости энтальпии набухания в области содержания полимера менее 80%, в которой структура системы имеет равновесный характер.

Начальный участок зависимости энтальпии набухания (рис. 3), обусловленный равновесным процессом гидратации полимерной сетки геля, связан с энтальпийным параметром взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi_H$  уравнением [15]:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \chi_H RT(\varphi - \varphi_{\text{равн}}), \quad (5)$$

где  $\varphi$  — объемная доля полимера в частично набухом геле, соответствующая абсциссам точек на рис. 3,  $\varphi_{\text{равн}}$  — объемная доля полимера в геле, набухом до равновесия в избытке воды.

Согласно уравнению (5) зависимость энтальпии набухания гелей от объемной доли полимера в области содержания полимера менее 80% должна иметь вид прямой, тангенс угла наклона кото-



**Рис. 4.** Зависимость интегральной энтальпии набухания высушенных гелей ПАК, ПМАК и сополимеров АК/МАК в избытке воды от содержания звеньев МАК в полимерной сетке.

рой позволяет рассчитать значения энтальпийного параметра  $\chi_H$ . В табл. 1 представлены результаты расчета величины  $\chi_H$  гелей.

Можно видеть, что значения  $\chi_H$  положительны для гелей ПАК, отрицательны для гелей ПМАК и закономерно уменьшаются от положительных значений к отрицательным с ростом содержания звеньев МАК в сополимерах АК/МАК. Положительные значения  $\chi_H$  отвечают эндотермическому процессу, а отрицательные — экзотермическому. Это свидетельствует о том, что вода энергетически более сильно взаимодействует с сеткой ПМАК, чем с ПАК, несмотря на более гидрофильный характер последней. Этот эффект, отмеченный и ранее [12], обусловлен энергетически выгодным процессом образования сетки водородных связей между молекулами воды вокруг неполярных групп полимера, что является проявлением гидрофобной гидратации, наиболее выраженной в гелях, обогащенных звеньями МАК.

По уравнению (2) были рассчитаны энтропийные вклады в параметр взаимодействия полимер–растворитель  $\chi_S$ . Они положительны как для гелей ПАК и ПМАК, так и для гелей сополимеров АК/МАК. Положительные значения  $\chi_S$  отвечают отрицательным значениям некомбинаторной энтропии набухания гелей. Из табл. 1 видно, что положительные значения  $\chi_S$  (соответственно и отрицательные значения некомбинаторной энтропии набухания) возрастают с увеличением



содержания звеньев МАК в сополимерах, что свидетельствует о более сильном структурировании в гелях, обогащенных звеньями МАК.

Вероятно, что эффект структурного упорядочения в гидрогелях сополимеров АК/МАК при возрастании содержания звеньев МАК связан с преобладающей ролью гидрофобной гидратации молекул воды вокруг неполярных метильных групп. Такой вклад в энтропию неблагоприятен для сродства компонентов, вследствие чего интегральный параметр взаимодействия для гелей, обогащенных ПМАК, принимает большие положительные значения, т.е. термодинамическое качество растворителя ухудшается, несмотря на уменьшение энтальпийного параметра  $\chi_H$ .

Таким образом, проведенное методами изотермической сорбции и микрокалориметрии исследование процесса гидратации гидрогелей сополимеров АК и МАК в зависимости от соотношения звеньев АК и МАК в сополимере позволило определить эффективный параметр Флори–Хаггинса  $\chi$ , а также его энтальпийную и энтропийную составляющие. Показано, что параметр Флори–Хаггинса увеличивается по мере возрастания доли звеньев МАК в полимерной сетке гидрогелей сополимеров АК/МАК. Это свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя (воды) по отношению к гелю. В то же время энергетическое взаимодействие полимерной сетки с водой, характеризующееся энтальпийным параметром Флори–Хаггинса, напротив, усиливается при увеличении содержания звеньев МАК. Такой антибатный характер изменения связанных друг с другом термодинамических параметров обусловлен проявлением гидрофобной гидратации неполярных участков макромолекулярной сетки гелей. Гидрофобная гидратация метильных групп в звеньях МАК приводит к упрочнению структуры воды, что сопровождается экзотермическим эффектом, в то же время дополнительное структурирование обуславливает отрицательные значения некомбинаторной энтропии. Баланс энтальпийного и энтропийного вкладов смещен в пользу последнего, что и приводит к ухудшению термодинамического сродства при увеличении содержания звеньев МАК в гелях сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 18-19-00090).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bronsted H., Kopecek J. In *Polyelectrolyte Gels. Properties, Preparation and Application*. Eds. Harland R.S., Prudhomme R.K. Amer. Chem. Soc. Washington D.C. 1990. P. 285.
2. Филиппова О.Е. // *Высокомолек. соед.* С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
3. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А. // *Успехи биологической химии*. 2003. Т. 43. С. 307.
4. Curatolo V., Nardinocci P., Teresi L. // *J. Mechanics and Physics of Solids*. 2020. V. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.103807>
5. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R. // *Adv Mater*. 2006. V. 18. № 11. P. 1345.
6. Будтова Т.В., Сулейменов И.Е., Френкель С.Я. // *Журн. прикл. химии*. 1997. Т. 70. № 4. С. 529.
7. Li W., Zhao H., Teasdale P.R. et al. // *React. Funct. Polymers*. 2002. V. 52. № 1. P. 31.
8. Oniku J., Hoshi M., Okabe H. et al. // *J. Controlled Release*. 2005. V. 108. Issue 2–3. P. 331.
9. Baek S.H., Kim B.S., Kim B.K. // *Progress Org. Coating*. 2004. V. 49. № 4. P. 353.
10. Devini D.M., Devery S.M., Lyons J.D. et al. // *Int. J. Pharmaceutics*. 2006. V. 326. Issue 1–2. P. 50.
11. Huang Y., Yu H., Xiao C. // *Carbohydrate Polymers*. 2007. V. 69. № 4. P. 774.
12. Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakhtman F.A. // *Macromol. Chem. Phys*. 2004. V. 205. № 1. P. 143.
13. Сафронов А.П., Адамова Л.В., Блохина А.С. и др. // *Высокомолек. соед.* А. 2015. Т. 57. № 1. С. 36.
14. Белоусов В.П., Панов М.Ю. *Термодинамика водных растворов неэлектролитов*. Л.: Химия, 1983.
15. Вишневков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. *Термодинамика полимерных систем*. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2011. 475 с.
16. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
17. Кленин В.И. *Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами*. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1995. 733 с.
18. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров*. М.: Научный мир, 2007. 574 с.
19. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е. и др. *Высокомолек. соед.* А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.
20. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К. и др. // *Высокомолек. соед.* А. 2007. Т. 49. № 4. С. 654.
21. Сафронов А.П., Тагер А.А., Ключин Е.С., Адамова Л.В. // Там же. 1993. Т. 35. № 6. С. 700.
22. Safronov A.P., Adamova L.V. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 9. P. 265
23. Сафронов А.П., Адамова Л.В. // *Высокомолек. соед.* А. 2002. Т. 44. № 3. С. 408.
24. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Там же. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
25. Адамова Л.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. // Там же. 2018. Т. 60. № 2. С. 146. <https://doi.org/10.7868/S2308112018020086>
26. Сафронов А.П., Адамова Л.В., Курляндская Г.В. // Там же. 2019 Т. 61. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.1134/S2308112019010152>