

УДК 541.64:547.29:539.3

ДСК-ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ПОЛИСАХАРИДАХ, СВЯЗАННОГО С СИСТЕМОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2020 г. В. А. Жорин^а, *, М. Р. Киселев^б, **

^а Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^б Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119991 Россия

* E-mail: vzhorin@mail.ru

** E-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 16.02.2020 г.

Методом ДСК и термогравиметрии исследовали микрокристаллическую целлюлозу, крахмал, метилцеллюлозу, хитин и полиакриламид. На термограммах этих полимеров в Т-диапазоне 20–200°C регистрировали эндотермические пики, описывающие процесс разрушения водородных связей. Эндотермический процесс сопровождался снижением массы образцов, связанным с десорбцией воды. Адсорбированная вода играет основную роль при формировании водородных связей в полимерах. Полимеры и их смеси подвергали пластическому деформированию под давлением 2 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. В результате такой обработки энтальпии эндотермических процессов в индивидуальных полимерах возрастали в 2.8 раза, но снижалась в смесях полимеров. В деформированных смесях микрокристаллической целлюлозы с полиакриламидом до 36% целлюлозы становилось водорастворимой. По своему воздействию на целлюлозу полиакриламид можно сравнить с малоновой кислотой.

Ключевые слова: высокое давление, пластическая деформация, целлюлоза, полисахариды, водородные связи

DOI: 10.31857/S0023119320040166

В процессе пластического деформирования под высоким давлением, осуществляемом на аппаратуре типа наковален, в различных полимерах наблюдаются изменения на всех уровнях их структурной организации. По данным ЯМР, в кристаллической фазе ПЭ эти изменения приводят к увеличению молекулярной подвижности [1], а по данным РСА разрушение кристаллической фазы может происходить вплоть до образования аморфного состояния [2, 3].

При пластическом деформировании в кристаллической фазе образуется большое количество структурных дефектов, а в аморфной фазе происходит упорядочение полимерных цепей; при этом различие в молекулярной подвижности в кристаллической и аморфной фазах существенно уменьшается.

Целлюлоза является высококристаллическим полимером, ее T_c лежит выше 200°C и наряду с ван-

дер-ваальсовым типом межмолекулярного взаимодействия обладает развитой системой внутри- и межмолекулярных связей, в образование которых вовлечено большинство гидроксильных групп. Это обстоятельство определяет широкий энергетический спектр формирующихся водородных связей, энергия которых значительно превосходит энергию обычного межмолекулярного взаимодействия [4, 5]. Целлюлозные препараты в процессе переработки подвергаются механическим воздействиям, в результате чего в материалах снижается степень полимеризации. При этом существует предельное значение, ниже которого степень полимеризации не уменьшается независимо от времени и интенсивности воздействия; для хлопковой целлюлозы предельная степень полимеризации составляет 40, а для древесной – 30 [5].

После пластического деформирования под давлением 0.5–1.0 ГПа на аппаратах высокого давления типа наковален в образцах микрокристалличе-

ской целлюлозы (МКЦ) степень полимеризации (СП) снижалась от 700 до 50. При более высоком давлении обработки (2 ГПа) СП понижалось быстрее, однако предельное значение практически не менялось; при постоянном давлении степень полимеризации образцов монотонно уменьшается с увеличением угла поворота наковален и, достигнув 50, практически не изменяется при дальнейшем повышении степени деформации [6, 7].

Данные ЯМР¹³C о структуре целлюлозы, подвергнутой пластическому деформированию под высоким давлением, полученные в работе [8], указывают на то, что целлюлоза после такой обработки сохраняет кристаллическую структуру. В то же время данные ЯМР¹³C, приведенные в работе [9], свидетельствовали об аморфизации структуры целлюлозы в результате деформирования под давлением.

Целлюлоза в присутствии воды существенно изменяет весь комплекс своих свойств.

В работе [10] образцы целлюлозы выдерживали длительное время в парах воды, а затем эффузионным методом Кнудсена исследовали процесс десорбции воды. Оказалось, что энтальпия десорбции при содержании воды в образцах 3.5% составляет 660 Дж/г. При этом предполагалось, что фактором, определяющим сорбцию воды является наличие в целлюлозе гидроксильных групп. Эндотермические пики в указанном температурном диапазоне также были обнаружены на термограммах различных кристаллических форм кристаллогидратов циклодекстрина [11].

Множественность релаксационных переходов присуща не только целлюлозе, но и другим полисахаридам — хитину, хитозану, ацетилцеллюлозе; в каждом случае существенное влияние на данные процессы оказывает присутствие воды.

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что обработка целлюлозы под высоким давлением сильно влияет на ее структуру, что приводит к значительному изменению ее химической активности. Так при деформировании под давлением смесей целлюлозы со щелочью или с уксусной кислотой происходит образование щелочной целлюлозы и ацетата целлюлозы [12, 13].

В этой связи представляет интерес методом ДСК исследовать изменения, как в самой целлюлозе, так и в смесях с другими полисахаридами, вызванные обработкой под давлением, а также выявить особенности взаимодействия целлюлозы с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработке под давлением подвергали порошкообразную микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), метилцеллюлозу, крахмал, хитозан, поликарбонат, полифениленоксид, полиакрила-

мид. Смеси МКЦ с перечисленными полимерами готовили в ступке. Деформирование образцов под давлением 2 ГПа проводили на аппарате высокого давления типа наковален. Использовали наковальни из каленой стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Для анализа использовали кольцевую зону образцов шириной 10–20 мм. Калориметрическое исследование проводили на микрокалориметре Q 100 TA INSTRUMENT при скорости нагревания 20 град./мин, в среде аргона; массу образцов варьировали от 2 до 6 мг. Термогравиметрические измерения проводили на приборе Q 500 TA INSTRUMENT при скорости нагревания 20 град./мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах исходных полисахаридов и ПАА в диапазоне температур 20–200°C присутствовали широкие эндотермические пики с максимумами при 130–140°C, которые проявлялись только при первом нагревании. При повторном нагревании, следовавшим сразу после охлаждения образцов до комнатной температуры, тепловые эффекты на термограммах отсутствовали.

Эндотермические пики на термограммах обычно сопутствуют процессам плавления или испарения, то есть процессам разрушения межмолекулярных связей. ОН-группы в полисахаридах могут образовывать водородные связи не только с соседними гидроксильными группами, но и с молекулами адсорбированной воды, количество которой в образцах может варьироваться от 4 до 12%. Возможно, что одной из причин присутствия на термограммах эндотермических пиков являются процессы разрушения водородных связей в полисахаридах при нагревании.

Для ответа на вопрос о физической природе изучаемого эндотермического процесса термограммы образцов МКЦ были получены при скорости нагревания 5 град./мин. В этом случае температура максимума эндопиков понижалась на 20–25°C, а энтальпия возрастала на 25–50%. Это типичное изменение характеристик эндотермического пика при релаксационных процессах.

Известно, что полисахариды и ПАА адсорбируют атмосферную воду. Испарение является эндотермическим процессом и естественно предположить, что эндотермические пики на термограммах описывают процесс испарения воды из полимера.

Для выяснения влияния адсорбированной воды на энтальпию эндотермического процесса в полимерах образец МКЦ нагревали в калориметре до 110°C (при этом за счет десорбции воды масса образца снизилась на 5.1%), охлаждали до комнатной температуры, а затем нагревали до 220°C. При повторном нагревании эндотермический процесс начинался при 90°C, его энтальпия была

Таблица 1. Энтальпии эндотермических процессов (ΔH , Дж/г), потери массы ($-m$, %) и “приведенные” энтальпии ($\Delta H_{\text{привед}}$) для исходных и деформированных полисахаридов

Полимер	Исходные полимеры			После деформирования		
	ΔH , Дж/г	$-m$, %	$\Delta H_{\text{привед}}$	ΔH , Дж/г	$-m$, %	$\Delta H_{\text{привед}}$
МКЦ	75	4.5	16.6	210	6.5	32.3
Метилцеллюлоза	60	4.5	13.3	170	4.7	36.2
Хитозан	170	13.0	13.1	270	9.0	30.0
Крахмал	210	12.0	17.5	230	8.0	28.7

на 15–20% меньше, чем в исходном полимере, но при этом масса образца снижалась лишь на 0.5%. Таким образом, 10-кратному снижению количества удаляемой воды соответствует лишь 20% уменьшение энтальпии эндотермического процесса.

Энтальпия эндоэффекта в исходной МКЦ составляет 75 Дж · г⁻¹ при расчете на полную массу образца. Если тепловой эффект в МКЦ рассчитывать на общее количество десорбируемой воды, то энтальпия эндотермического процесса составит 3.5 кДж · г⁻¹. Расчет теплового эффекта выше 110°C на 0.5% десорбируемой в этом температурном диапазоне воды дает величину 34 кДж · г⁻¹. При этом следует отметить, что энтальпия испарения воды составляет 2.27 кДж · г⁻¹. Проведенные оценки свидетельствуют о том, что эндотермический эффект в изучаемых полимерах лишь частично связан с удалением адсорбированной воды. По-видимому, основной вклад в эндоэффект дает процесс разрушения водородных связей сформированных в полимерах.

В образцах МКЦ прогретых до 220°C, на термограммах которых отсутствовал эндотермический эффект, в течение часа пребывания при комнатных условиях происходило увеличение массы, связанное с адсорбцией атмосферной влаги. При достижении постоянного веса на термограммах образцов присутствовал эндотермический пик, величина энтальпии которого была как в исходном полимере.

Прогретье до 220°C образцы МКЦ в течение 3 ч хранили под вакуумом. На термограммах таких образцов не было никаких тепловых эффектов. При комнатных условиях образцы адсорбировали влагу, и при достижении образцами постоянного веса на термограммах можно было наблюдать эндотермический пик, как и в исходном полимере.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что формирование водородных связей в исследуемых полимерах стимулируется молекулами адсорбируемой воды. В случае целлюлозы система водородных связей устойчива при содержании воды из расчета одна молекула воды на 2 структурных звена полимера.

Пластическое деформирование приводило к увеличению энтальпии эндотермического пика

для всех выбранных полисахаридов (табл. 1). Формально увеличение энтальпии эндотермического процесса может быть связано с усилением межмолекулярного взаимодействия. Возможно, что наблюдаемое увеличение энтальпии эндотермических процессов в результате пластического деформирования связано с формированием более плотной сетки водородных связей.

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что энтальпии эндопроцессов в деформированных полимерах существенно различаются, но различаются и потери массы в этих полимерах. Для корректного сравнения тепловых процессов в различных полимерах были рассчитаны “приведенные” энтальпии тепловых процессов – отношение измеренной энтальпии эндопроцесса к соответствующей потере массы. Из данных табл. 1 видно, что “приведенные” энтальпии для разных исходных полисахаридов мало отличаются от среднего значения значения -15 ± 2.2 . Аналогичная ситуация наблюдается и для деформированных полимеров – среднее значение “приведенной” энтальпии составило 31.8 ± 3.8 . Однако, среднее значение “приведенной” энтальпии для деформированных полимеров в 2.1 раза больше, чем для исходных.

Представляло интерес исследовать тепловые процессы в деформированных смесях. В случае смесей МКЦ с полимерами, на термограммах которых отсутствовали эндотермические пики, уже 20–25 мас. % полифениленоксида или поликарбоната снижают энтальпию эндопроцесса в МКЦ до 170 Дж · г⁻¹, а увеличение содержания этих полимеров в смесях до 80% практически не влияет на энтальпию эндопроцесса (рис. 1). Как следует из полученных данных, влияние выбранных полимеров практически не зависит от их химического строения.

В случае смесей МКЦ с полисахаридами, когда в каждом из компонентов присутствуют эндотермические эффекты, можно было ожидать аддитивного изменения энтальпии эндоэффекта в зависимости от соотношения компонентов в смесях. Однако, данные рис. 2 свидетельствуют о том, что небольшие (20–25%) количества второго компонента (МКЦ в полисахариде или полисахарида в МКЦ) приводят к значительному снижению эн-

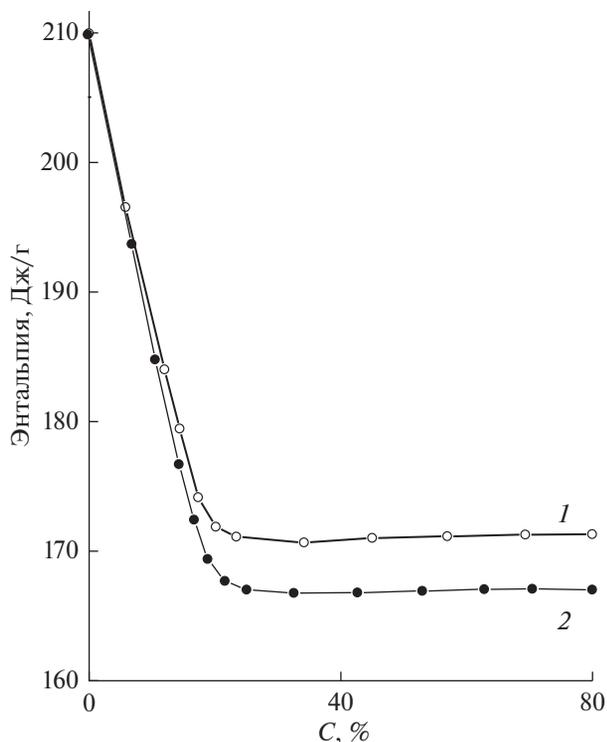


Рис. 1. Зависимости энтальпии эндотермического процесса от содержания в смесях с МКЦ поликарбоната (1) и полифениленоксида (2).

тальпий смесей — до 110–130 Дж · г⁻¹. В диапазоне концентраций полисахаридов в смесях с МКЦ от 25 до 75 мас. % энтальпии эндотермических процессов не зависели от соотношения компонентов, а величины энтальпий в этом диапазоне были тем больше, чем больше была энтальпия в деформированном полисахариде, использованном в качестве компонента в смеси с МКЦ.

Еще одним полимером, представляющим интерес в качестве компонента смеси с целлюлозой, является полиакриламид (ПАА). На термограмме исходного ПАА, в диапазоне 20–200 °С присутствует эндотермический пик с энтальпией 270 Дж · г⁻¹. Интенсивность этого пика в результате пластического деформирования снижается до 100 Дж · г⁻¹. В отличие от полисахаридов “приведенная” энтальпия для исходного ПАА (22.5) была больше, чем для деформированного (14.9).

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость энтальпии эндоэффекта в деформированных смесях МКЦ-ПАА. Также как и в смесях с полисахаридами 20% добавки второго компонента приводили к снижению энтальпий эндотермических процессов в смесях. Но в отличие от смесей с полисахаридами в смесях с ПАА при весовом соотношении компонентов 1 : 1 регистрировали значительное увеличение энтальпии; в этом слу-

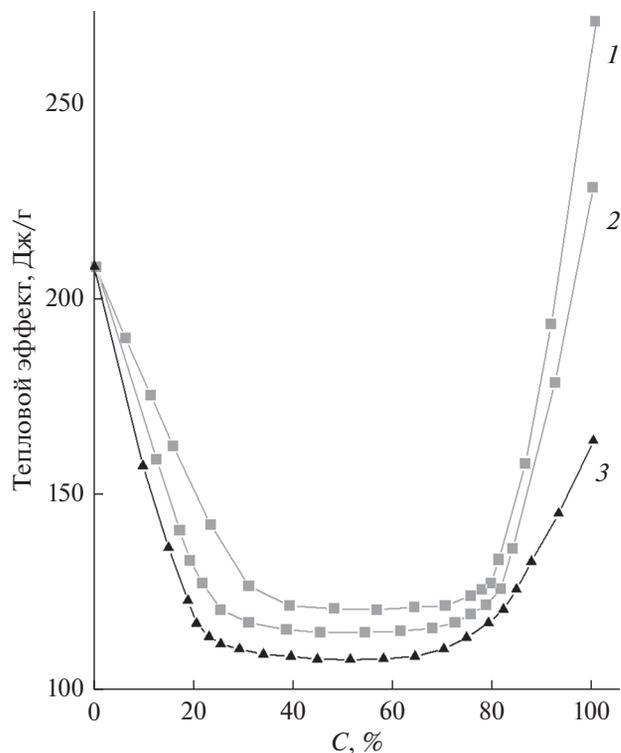


Рис. 2. Зависимости энтальпии эндотермического процесса от содержания в смесях с МКЦ хитозана (1), крахмала (2), метилцеллюлозы (3).

чае энтальпия смеси достигала 240 Дж · г⁻¹, т.е. превышала энтальпию деформированной МКЦ.

Эндотермические процессы в индивидуальных полисахаридах и полимерных смесях, связанные с выделением воды, должны протекать с уменьшением массы нагреваемых образцов. На рис. 4 приведены температурные зависимости уменьшения массы в исходных МКЦ и ПАА, а также обработанных под давлением. Основное уменьшение массы происходит в температурном диапазоне 30–110 °С — так при 110 °С снижение массы в МКЦ достигает 93%, а в ПАА — 78%. В то же время энтальпии эндотермических процессов в этом температурном диапазоне варьируются в пределах 4–12% от величины общего теплового эффекта.

Априори можно было ожидать аддитивного изменения потерь массы в исходных смесях. То есть, переход от 5.5% потери массы в исходной МКЦ должен был линейно возрастать до 12% по мере увеличения содержания ПАА в смесях. Однако экспериментальная температурная зависимость потери массы для исходных смесей проходит существенно ниже предполагаемой аддитивной зависимости (рис. 5). Так при 80% содержании ПАА в исходной смеси потеря массы должна бы составить почти 11%, а реально она составила чуть больше 8%, т.е. в 1.4 раза меньше.

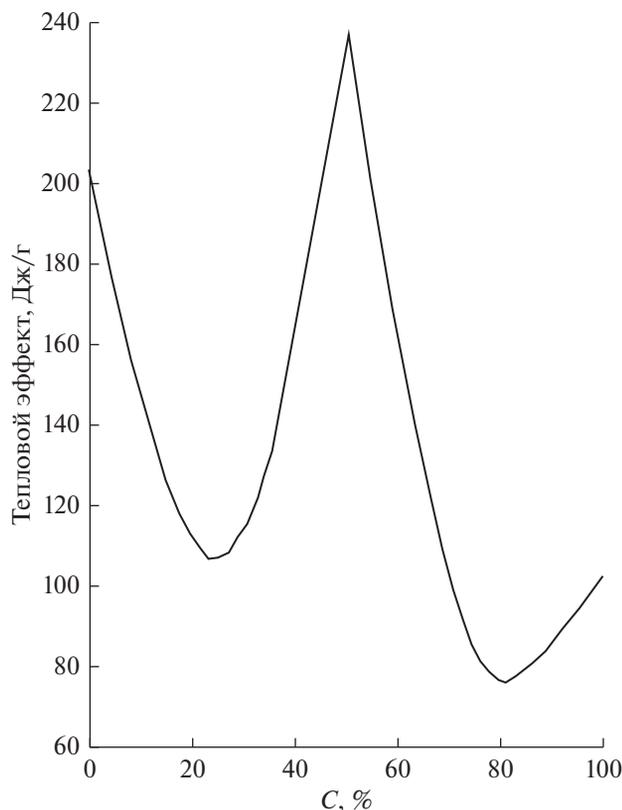


Рис. 3. Зависимости энтальпии эндопроцесса от содержания в смеси с МКЦ ПАА.

ПАА в своем строении содержит амидные группы, которые могут имидизоваться при нагревании выше 100°C , а при нагревании растворов в ПАА может проходить частичный гидролиз. Возможно, что наблюдаемое уменьшение потерь массы при нагревании исходных смесей полимеров связано с химическим взаимодействием реакционноспособных групп компонентов смесей.

В деформированных смесях снижение массы при нагревании не зависело от соотношения компонентов и находилось на уровне 6.7% во всем диапазоне концентраций ПАА в смесях (рис. 5).

Во время обработки под давлением между функциональными группами МКЦ и ПАА может осуществляться химическое взаимодействие с образованием продуктов, отличающихся по своим свойствам от свойств отдельных компонентов. Исходный и деформированный ПАА хорошо растворяется в воде, а МКЦ — ни исходная, ни обработанная под давлением в воде не растворима. В этой связи представляет интерес вопрос о растворимости смесей, обработанных под давлением.

Образцы деформированных смесей МКЦ–ПАА разного состава отмывали водой и определяли количество водорастворимых продуктов. На рис. 6 приведена зависимость количества водо-

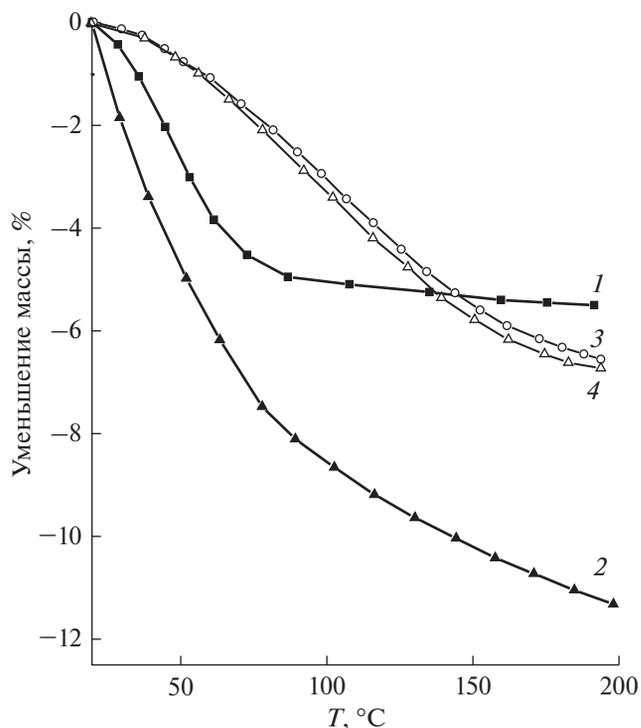


Рис. 4. Уменьшение массы при нагревании исходных полимеров: МКЦ (1), ПАА (2) и деформированных под давлением: МКЦ (3), ПАА (4).

растворимых продуктов от содержания ПАА в смесях. Если бы в деформированных смесях отмывался только ПАА, то зависимость выглядела бы в виде прямой линии во всем диапазоне концентраций ПАА.

В смеси содержащей 30 мас. % ПАА водорастворимая фракция составила 50%. Это означает, что растворилось 30% ПАА, а также 20% продуктов превращения МКЦ. Таким образом, в водорастворимую фракцию перешло 28.6% МКЦ, содержащейся в смеси. В смеси с 50% ПАА количество водорастворимых продуктов достигало 68% — это означает, что 36% МКЦ перешло в водорастворимую фракцию.

В обычных условиях при $15\text{--}40^{\circ}\text{C}$ под действием $70\text{--}80\%$ раствора H_2SO_4 в целлюлозе легко гидролизуются гликозидные связи — вплоть до образования звеньев D-глюкозы. Возможно, что и при деформировании полимерных смесей происходит деградация полимерной цепи по гликозидным связям. ПАА можно рассматривать как слабую N–H-кислоту, но для того чтобы такая слабая в обычных условиях кислота могла гидролизовать целлюлозу необходимо допустить, что ее активность возрастает на много порядков при обработке под давлением. Но, возможно также, что под воздействием высокого давления снижается устойчивость гликозидных связей целлюлозы в смесях с ПАА.

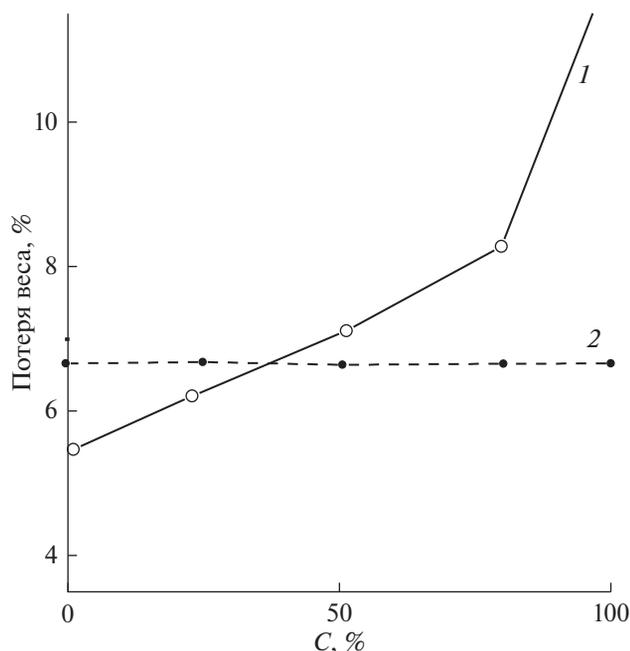


Рис. 5. Уменьшение массы в исходных смесях МКЦ–ПАА (1) и деформированных под давлением 2 ГПа (2) в зависимости от содержания ПАА.

В образцах Ц, в которые 1% серной кислоты вводили до обработки под давлением, количество растворимых продуктов достигало 80%, а в образцах, в которые кислоту вводили в деформированные образцы, количество растворимых продуктов не превышало 20% [14]. При обработке под давлением смеси МКЦ с 5 мас. % слабой малоновой кислоты количество растворимых продуктов составило 22% [15]. Таким образом, по интенсивности воздействия на МКЦ с точки зрения образования растворимых продуктов ПАА можно сравнить с малоновой кислотой.

В гетерогенных смесях на разнородных соприкасающихся поверхностях за счет переноса заряда из одного материала в другой формируются двойные электрические слои. Структурные дефекты являются ловушками для инжектированных зарядов. При пластическом деформировании увеличивается межфазная граница и количество структурных дефектов, а высокое давление уси-

Таблица 2. Энтальпии эндопроцессов (ΔH , Дж/г), потери массы (–м, %) и “приведенные” энтальпии ($\Delta H_{\text{привед}}$) для нерастворимых фракций смесей МКЦ с разным содержанием ПАА (К, %)

К, %	15	50	75
ΔH , Дж/г	80	155	160
–м, %	5.7	5.9	5.5
$H_{\text{привед}}$	14	26	29

ливает инъекцию электронов из металла наковален в диэлектрические образцы. Таким образом, не только атомы и молекулы, лежащие на поверхностях раздела, но атомно-молекулярные слои, прилегающие к поверхности, оказываются в поле действия сильных градиентов электрических полей. Это приводит к поляризации электронной структуры молекул органических компонентов, что проявится в изменении их реакционной способности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические процессы в различных веществах при пластическом деформировании под давлением протекают без инициаторов и катализаторов.

Нерастворимую фракцию смесей МКЦ–ПАА после отмывки и сушки две недели хранили при комнатных условиях, а затем анализировали методом ДСК и термогравиметрии. Термограмма нерастворимого остатка смеси в исходном состоянии содержащей 15 мас. % ПАА не отличалась от термограммы исходной МКЦ – энтальпия эндопроцесса составила $80 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, а потери массы составили 5.9%. Нерастворимые фракции смесей в исходном состоянии содержавшие 50 и 75 мас. % ПАА различались мало (табл. 2). “Приведенные” энтальпии эндопроцессов для всех нерастворимых фракций были несколько ниже, чем в деформированных смесях. Общей особенностью термограмм всех нерастворимых фракций является то, что максимумы эндопиков находились при $74\text{--}87^\circ\text{C}$, а в исходной МКЦ и деформированных смесях при $130\text{--}140^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На термограммах исследованных полисахаридов и ПАА в T -диапазоне $20\text{--}200^\circ\text{C}$ присутствуют эндотермические пики, которым сопутствуют потери массы в образцах. Изменения энтальпий эндопроцессов и T_{max} эндопиков в зависимости от скорости нагревания свидетельствуют о том, что эндотермические эффекты связаны с релаксационным процессом, а не с фазовым переходом. При хранении прогретого образца МКЦ при комнатных условиях происходило увеличение массы образца за счет адсорбирования воды и восстановление эндотермического пика на термограммах. Этот результат свидетельствует о том, что вода играет определяющую роль в формировании водородных связей в МКЦ.

Обработка полисахаридов под высоким давлением приводит к увеличению энтальпий эндопроцессов, а в случае ПАА – к снижению. В случае МКЦ увеличению энтальпии сопутствовало увеличение потерь массы, а в случае ПАА снижение энтальпии сопровождалось уменьшением потерь массы.

В смесях МКЦ с полисахаридами и ПАА после деформирования под давлением регистрировали снижение энтальпий эндопроцессов. В смесях МКЦ–ПАА потери массы составляли 6,7% и не зависели от состава смесей. В деформированных смесях МКЦ–ПАА присутствовали водорастворимые продукты. Возможно, это связано с тем, что амидные группы, которые в обычных условиях являются слабыми N–H-кислотами, под действием высокого давления усиливают свои кислотные свойства и становятся способными разрывать гликозидные связи в МКЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1311.
2. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
3. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Жорин В.А., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 529.
4. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. // Химия целлюлозы и ее спутников. М.; Л.: Госхимиздат. 1953. С. 61.
5. Роговин З.А. // Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 42.
6. Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В., Эпштейн Я.В., Быков В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1394.
7. Белуза Я.М., Быков С.И., Эпштейн Я.В., Жорин В.А., Иванов В.В., Ениколопян Н.С. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1986. № 4. С. 8.
8. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г., Шипина О.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 28. № 9. С. 712.
9. Гравитис Я.А., Богданов А.Ю., Кокоревич А.Г., Жаров А.А., Тээяэр Р.Э., Жулин В.М., Липпмаа Э.Т. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1413.
10. Захаров А.Г., Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н., Гиричев Г.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1717.
11. Топчиева И.Н., Панова И.Г., Попова Е.И., Матухина Е.В., Гроховская Т.Е., Спиридонов В.В., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 588.
12. Акопова Т.А., Вихорева Г.А., Роговина С.З., Жорин В.А., Гальбрайт Л.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. 1989. Т. 31. № 3. С. 182.
13. Роговина С.З., Сахоненко Л.С., Жорин В.А., Трунова М.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. 1989. Т. 31. № 2. С. 127.
14. Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В., Быков В.А., Эпштейн Я.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
15. Белуза Я.М., Жорин В.А., Быков В.А., Иванов В.В., Эпштейн Я.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 635.