

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.015.4

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И МОРФОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР В ТРЕХ-  
И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. Т. А. Воробьева<sup>1,\*</sup>, В. К. Герасимов<sup>1</sup>, В. В. Матвеев<sup>1</sup>, А. Е. Чалых<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: ptitza37@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Методом диффузионного обогащения нерастворителем растворов полимера в смешанных растворителях получены пористые структуры и определены их структурные характеристики. Получены квазибинарные диаграммы состояния двух четырехкомпонентных систем. Измерены вязкости растворов полимера в смешанных растворителях. Получены зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера, определены тангенсы углов наклона прямых и характеристические вязкости. Показано, что свойства структурных элементов ( $[\eta]$  и  $\text{tg}\alpha$ ) растворов значительно различаются в зависимости от состава смешанного растворителя, и что положение областей гетерогенности на квазибинарных диаграммах состояния для изученных систем соответствуют этим различиям. Показано, что значительные различия размеров пор и их доли в площади плоского сечения структур соответствуют различиям диаграмм состояния и степени неравновесности структур, которая качественно оценивалась по величине  $[\eta]$ . Результаты свидетельствуют о том, что проведенные вискозиметрические измерения дают полезную информацию при изучении модифицирования морфологии конденсационных структур изменением состава смешанного растворителя.

DOI: 10.31857/S004418562006025X

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что структурообразование из метастабильных и/или лабильных растворов полимеров дает возможность получать разнообразные по свойствам и структурно-морфологическим параметрам дисперсии, мембраны, пористые материалы, защитные покрытия [1–3]. Традиционно при разработке рецептур и выборе условий формирования конденсационных и коагуляционных структур исходят из анализа диаграмм фазового состояния систем [4]. Если для двухкомпонентных систем информация о диаграммах состояния дает возможность определить составы сосуществующих фаз, идентифицировать область обращения фаз и положение спинодальных пограничных кривых, то в случае многокомпонентной системы для получения зависимостей фазового состояния от состава и температуры используют определенные упрощения – рассматривают многокомпонентные системы как квазибинарные [5], строят изотермические сечения диаграмм состояния [6], а для их интерпретации используют теорию Флори–Хаггинса–Скотта [7–9]. Очевидно, что для таких построений, обстоятельный обзор

которых представлен в [4], трудно получить корректную информацию о морфологии образующейся гетерогенной системы, поскольку параметры пористых конденсационных структур существенно зависят от кинетических факторов [10].

В настоящей работе сделана попытка выяснить, можно ли, используя результаты вискозиметрических измерений, с одной стороны, и данные метода “точек помутнения”, с другой, получить сбалансированную информацию о квазибинарных диаграммах фазового состояния трех- и четырехкомпонентных систем, термодинамических параметрах смешения компонентов при использовании смешанного растворителя, конформации молекул полимеров в растворе и дисперсной структуре пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве объекта исследования использован полиэфируретан (ПЭУ) марки Санпрен-18 (Япония) ( $M_w = 32.9$  кД,  $M_n = 22.1$  кД), получаемый при синтезе полиэтиленбутиладицината и 4,4-дифенилметандиизоцианата в диме-

**Таблица 1.** Растворители и состав смешанных растворителей

| Растворители  | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  |
|---------------|-----|----|----|----|----|----|
| Мочевина      |     | 2  |    |    |    |    |
| ДМФА          | 100 | 98 | 96 | 92 | 90 | 90 |
| Глицерин      |     |    | 4  | 8  |    |    |
| Этиленгликоль |     |    |    |    | 10 |    |
| Морфолин      |     |    |    |    |    | 10 |

**Таблица 2.** Параметры растворимости компонентов

|               | $\delta$ (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | $\delta_d$ | $\delta_p$ | $\delta_h$ |
|---------------|--|------------|------------|------------|
| ДМФА          | 22.75  | 8.52       | 6.7        | 5.5        |
| Глицерин      | 21.1, 17.8                                     | 8.46       | 5.9        | 14.3       |
| Этиленгликоль | 16.05  | 8.25       | 5.4        | 12.7       |
| Морфолин      | 10.52  | 9.2        | 2.4        | 4.5        |
| Вода          | 23.45  | 6.0        | 15.3       | 16.7       |
| Мочевина      | 20.95  | 8.8        | 13.0       | 15.2       |

тилформамиде (ДМФА). Для получения пористых пленок использовали раствор ПЭУ 20 мас. %.

Пленкообразование проводили методом диффузионного обогащения раствора полимера нерастворителем [11]. В качестве нерастворителя были использованы бинарные и трехкомпонентные растворы ДМФА + Вода, Мочевина + Вода, этиленгликоль + Вода, ДМФА + Морфолин + Вода, ДМФА + Глицерин + Вода [12]. Информация о составе нерастворителей и их параметрах растворимости представлена в табл. 1 и 2.

Информацию о составе сосуществующих фазах получали методом “точек помутнения” [13, 14]. Измерения мутности 30% раствора ПЭУ в ДМФА с добавлением заданного количества растворов нерастворителей проводили визуально при 21 ± 1°С. Готовили растворы заданной концентрации добавлением определенного количества растворов нерастворителей в ДМФА (табл. 1). Трех- и четырехкомпонентные системы нагревали и/или охлаждали в режиме ступенчатого повышения температуры и регистрировали температуру просветления ↔ помутнения дисперсий. По результатам этих измерений строили фрагменты бинальных кривых квазибинарных диаграмм фазового состояния систем (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Вода); (ДМФА + ПЭУ)–(Мочевина + Вода); (ДМФА + ПЭУ)–(этиленгликоль + Вода); (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Морфолин + Вода); (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Глицерин + Вода). Температуру растворов повышали и понижали со скоростью ~9 град/ч. Точки помутнения и просветления фиксировали визуально.

Пористые пленки полиэфируретана толщиной 100–150 мкм получали из 20 мас. % раствора ПЭУ. С этой целью раствор с помощью ракля с зазором ~800 мкм наносили на стеклянную пластину, которую погружали на 20 мин в ванну с водой. Полученные пленки промывали в проточной воде в течение 10 мин и сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 3-х сут. Остаточное содержание воды по данным масс-термического анализа составляло 1.5 мас. %.

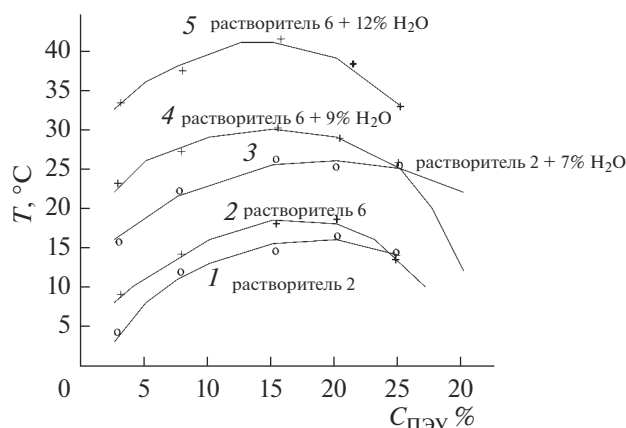
Структуру пленок исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием EM-301 Philips (Голландия) и JSM U3 (Япония) на поперечных срезах пористых образцов.

Измерения вязкости разбавленных растворов (ДМФА + ПЭУ)–(Мочевина), (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Морфолин), и растворов с добавлением нерастворителя проводили при концентрациях ПЭУ 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 мас. % при 20 ± 1°С с помощью шарикового вискозиметра Гепплера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные фрагменты квазибинарных диаграмм фазового состояния (ДФС) растворов со смешанными растворителями (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Мочевина), (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Морфолин) и для тех же растворов при добавлении в них воды. Видно, что все системы характеризуются диаграммами аморфного расслоения с ВКТС, расположенной в области температур от 10 до 40°С и критических составов от 15 до 20 мас. %. Введение в состав раствора воды, как правило, смещает критическую точку в область смешанных растворов ДМФА + Морфолин + Вода, ДМФА + Мочевина + Вода и приводит к повышению ВКТС. Так система (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Морфолин) характеризуется критической температурой 17°С, система (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Морфолин + 9% Воды) – 30°С, а система (ДМФА + ПЭУ)–(ДМФА + Морфолин + 12% Воды) – 42°С.

Термодинамический анализ аморфного расслоения растворов ПЭУ в многокомпонентных растворителях проводили в псевдобинарном приближении с использованием уравнений теории полимерных растворов Флори–Хаггинса–Скотта [15, 16]. Бинальные кривые, показанные на рис. 1 и представленные как псевдобинарные системы “полимер-растворитель”, использовали для получения температурных зависимостей эффективного параметра Флори–Хаггинса ( $\chi$ ). Расчет  $\chi$  для каждой температуры проводили по уравнению [17]:



**Рис. 1.** Кривые, разделяющие области гомогенного и гетерогенного состояний, для систем, содержащих мочевины и морфолин (кривые 1 и 2 соответственно) и с добавками 7% H<sub>2</sub>O к раствору, содержащему мочевины (кривая 3), 9 и 12% H<sub>2</sub>O к раствору, содержащему морфолин (кривые 4 и 5 соответственно).

$$\chi = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) - \frac{\ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right)}{r_2}}{2\left(\varphi_2' - \varphi_2''\right)}, \quad (1)$$

где  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  – объемные концентрации растворителя и полимера соответственно. Надстрочные индексы ' и '' соответствуют составам сосуществующими фазами,  $r_2$  степень полимеризации ПЭУ.

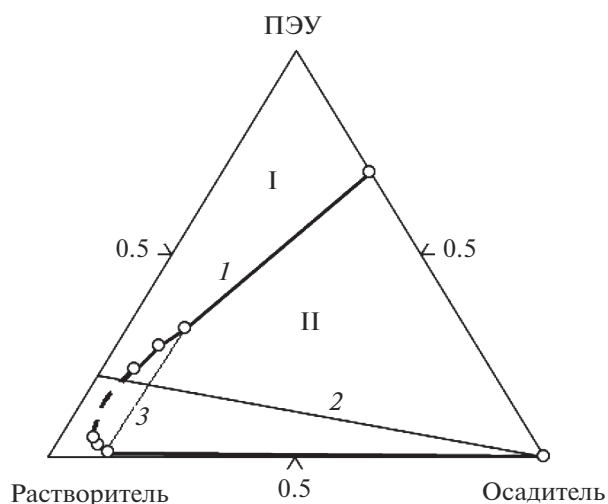
Все полученные температурные зависимости  $\chi$  близки к линейным в координатах  $\chi - \frac{1}{T}$  как это и предсказывает теория полимерных растворов. Это позволило оценить вклад в парный параметр взаимодействия его энтропийной и энтальпийной составляющей

$$\chi = \chi_H + \chi_S = \frac{k_H}{T} + \chi_S, \quad (2)$$

где  $k_H$  – энтальпийная мода парного параметра. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Из сравнения  $k_H$  и  $\chi_S$  следует, что основной вклад в параметр взаимодействия вносит энтропийная составляющая, свидетельствующая о формировании упорядоченных структур в растворах многокомпонентных растворителей.

По фрагментам квазибинарных диаграмм фазового состояния обводненных растворов полиэфируретанов были построены диаграммы в трехкомпонентных системах (ДМФА + Мочевина) + (ПЭУ + Вода) (рис. 2). На поле диаграммы нанесена траектория движения фигуративной точки 20 мас. % раствора ПЭУ при его приведении в контакт с водой.



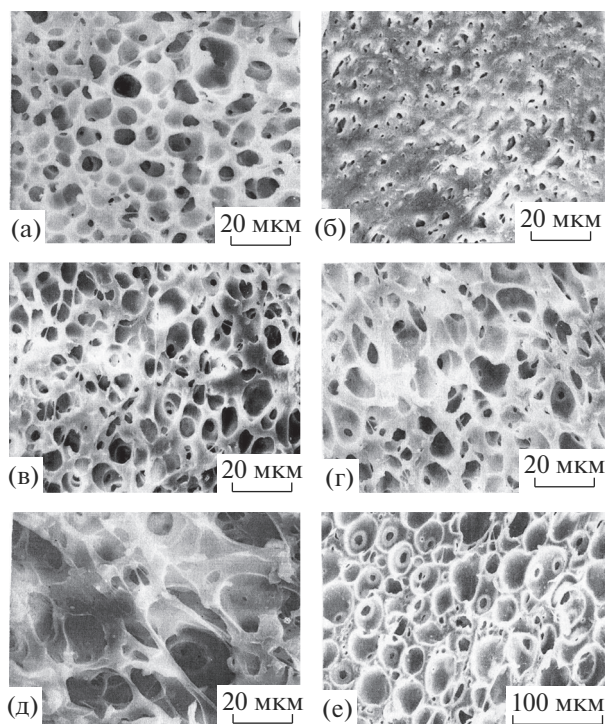
**Рис. 2.** Фрагмент диаграммы фазового состояния трехкомпонентной системы (ДМФА + Мочевина) + (ПЭУ + Вода). (А) – траектория движения фигуративной точки при обогащении раствора осадителем (водой). Области истинных растворов (I), гетерогенного состояния (II), область обращения фаз (III). В вершинах треугольника: вверху полиэфируретан (100%), внизу слева (ДМФА + Мочевина), справа – Вода (100%); внутри треугольника – прямые параллельные стороне полиэфируретан – (ДМФА + Мочевина) при 5, 7, и 12%; траектория изменения состава воды вершина с угла 100% воды и 20% на стороне “полиэфируретан (ДМФА + Мочевина)”.

Можно видеть, что по мере диффузионного проникновения воды в раствор ПЭУ фигуративная точка раствора достигает критического значения  $C_{кр}$ , соответствующего пересечению определенного участка профиля распределения концентрации бинальной пограничной кривой. При этих условиях происходит фазовый распад системы с образованием структур типа матрица–включение. При этом в качестве дисперсной фазы выступают разбавленные растворы ПЭУ, а в качестве дисперсионной среды – растворы обогащенные ПЭУ.

Именно этот тип фазовой структуры пленки (рис. 3) формируется после десорбции – растворения продуктов фазового распада в процессе промывки мембраны водой и сушки. Табл. 4 [18]

**Таблица 3.** Составляющие параметра взаимодействия Флори–Хаггинса

| Система | $k_H$ | $\chi_S$ |
|---------|-------|----------|
| 1       | 0.099 | 0.269    |
| 2       | 0.038 | 0.474    |
| 3       | 0.154 | 0.115    |
| 4       | 0.038 | 0.490    |
| 5       |       |          |



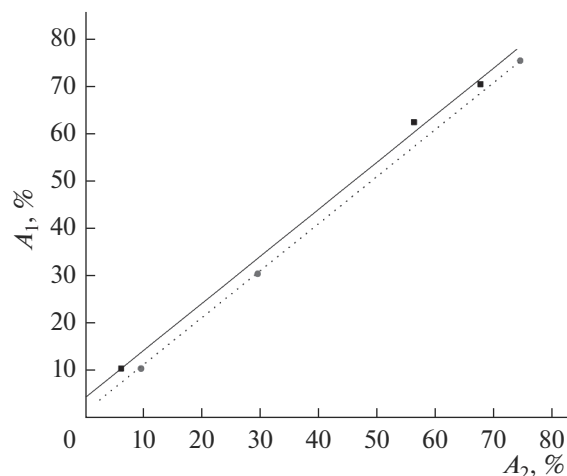
**Рис. 3.** Микрофотографии поперечных срезов пленок: 1 – растворитель ДМФА, 2 – растворитель (ДМФА + 2% мочевины), 3 – растворитель (ДМФА + 4% глицерина), 4 – растворитель (ДМФА + 8% глицерина), 5 – растворитель (ДМФА + 10% этиленгликоля), 6 – растворитель (ДМФА + 10% морфолина).

и рис. 7 содержат сведения о морфологических свойствах пористых пленок. Свойства охарактеризованы линейными размерами элементов структуры плоского сечения образцов на полученных снимках с использованием метода хорд [19].

Интересно отметить, что доля пор в этих системах пропорциональна доле дисперсной фазы ( $A_1$ ), которую оценивали, используя правило рычага (рис. 4). Отклонение корреляционной зависимости связано с тем, что в процессе сушки про-

**Таблица 4.** Морфологические свойства полученных структур

| Состав растворителя    | Средний размер пор в сечении, мкм | Доля сечения, приходящая на поры, %<br>$A_{1\text{ по рис. 3}} A_{2\text{ по ДФС}}$ |
|------------------------|-----------------------------------|---|
| ДМФА (1)               | 5.48                              | 56.75 62 [18]   |
| +2% мочевины (2)       | 1.41                              | 6.6 10  |
| +4% глицерина (3)      | 5.99                              | 61  |
| +8% глицерина (4)      | 9.03                              | 68.23   |
| +10% этиленгликоля (5) | 12.19                             | 53  |
| +10 морфолина (6)      | 22.5                              | 68.13 70  |

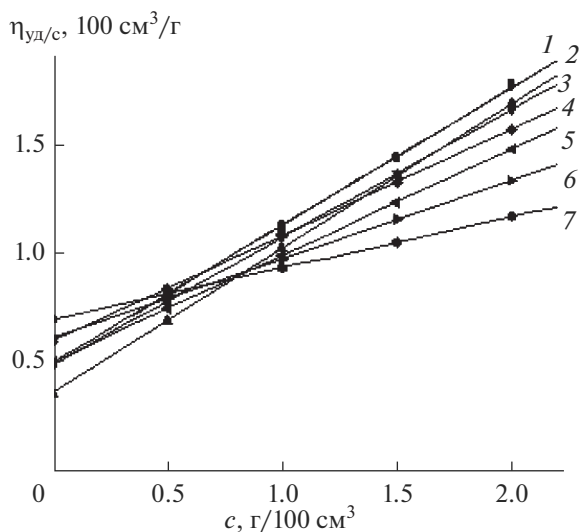


**Рис. 4.** Корреляционная зависимость доли пор в высушенных мембранах (рис. 3) и доли частиц – включений на диаграммах фазового состояния трехкомпонентных систем, рассчитанных по правилу рычага.

исходит контракция объема и уменьшение размеров пор.

Получить дополнительную информацию о структурообразовании в растворах полиэфируретанов можно из результатов измерения вязкости разбавленных растворов, приведенных на рис. 6 и 7. Результаты измерений представлены в виде зависимостей приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c_{\text{полимера}}$ , где  $\eta_{уд} = \eta_{\text{раствора}} - \eta_{\text{растворителя}} / \eta_{\text{растворителя}}$ . В соответствии с представлениями Штаудингера [20] тангенс угла наклона экспериментальной прямой к оси концентраций ( $\text{tg}\alpha$ ) определяется интенсивностью взаимодействия молекул полимера и компонентов растворителя, а величина угла наклона  $\alpha$  является характеристикой качества растворителя. Для хорошего растворителя  $\text{tg}\alpha > 0$ , для  $\theta$  – растворителя  $\text{tg}\alpha = 0$  и для плохого растворителя  $\text{tg}\alpha < 0$ . Величина отрезка, отсекаемого экспериментальной прямой на оси ординат, традиционно определяется как характеристическая вязкость  $[\eta]$ . По величине  $[\eta]$  судят об эффективном размере полимерного клубка в растворе [21]. Как следует из полученных зависимостей, представленных на рис. 5 и 6, обе исходные системы (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Мочевина), (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Морфолин) при 21°C (без добавок воды) представляют собой растворы ПЭУ в хороших растворителях. Таким образом, можно предполагать, что структурные элементы растворов ПЭУ представляют собой гибкие набухшие полимерные клубки, включающие молекулы смешанных растворителей.

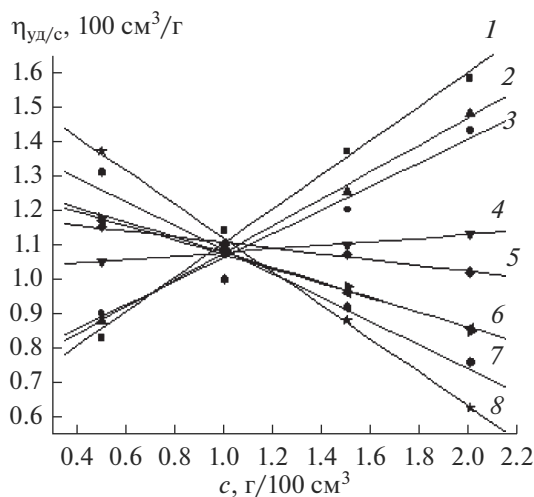
При добавлении воды, наклон экспериментальных прямых уменьшается. В растворе (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Мочевина + Вода) эти изменения при добавлении 7%  $\text{H}_2\text{O}$  незначи-



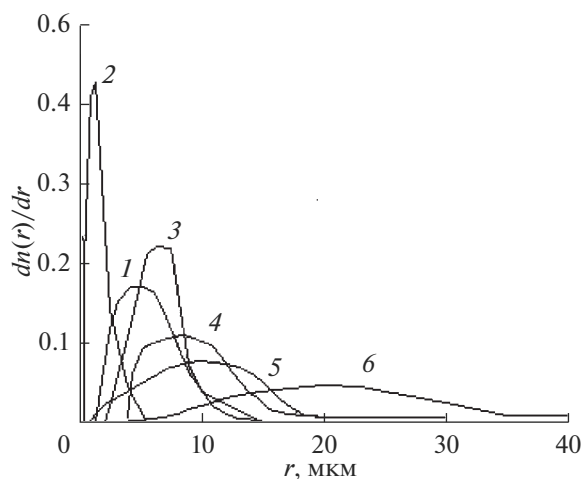
**Рис. 5.** Зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера для системы со смешанным растворителем, содержащим мочевины, (прямая 1) и с добавками 1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 5.5 и 6%  $\text{H}_2\text{O}$  (прямые 2–7 соответственно).

тельны, состояние клубка меняются незначительно вплоть до помутнения растворов, вызванного начавшимся процессом выделения новых фаз. В [22] содержится обширный обзор работ по изучению конформационного состояния молекул полимера в тройных системах по изменению  $[\eta]$  и  $\text{tg}\alpha$ , и обсуждаются возможные конформации полимерной молекулы и взаимное расположение низкомолекулярных компонентов (растворителей, нерастворителей, осадителей) и молекул полимера. В частности, обсуждаются системы полимер–растворитель–осадитель, подобные изученной в настоящей работе системе (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Мочевина + Вода), в которых сольватированные полимерные молекулы, представляющие собой растворы в хорошем растворителе, рассматриваются как устойчивые кластеры, сохраняющиеся при добавлении осадителя.

Введение 3.5% воды в систему (ДМФА + ПЭУ) + (ДМФА + Морфолин + Вода) уже вызывает значительные изменения свойств раствора ( $\text{tg}\alpha < 0$ ). Взаимодействие полимер–растворитель уменьшается, возрастает роль взаимодействий полимерных молекул друг с другом или отдельных групп в молекуле между собой. При этом меняется конформация полимерных молекул, возрастает  $[\eta]$ . Дальнейшее повышение содержания воды (до 8.5%), продолжает ухудшать качество растворителя, не вызывая помутнения. Растворы с растворителями, содержащими мочевины и морфолин, различаются величиной  $[\eta]$ ,  $\text{tg}\alpha$  и характером их изменений при введении в системы воды.



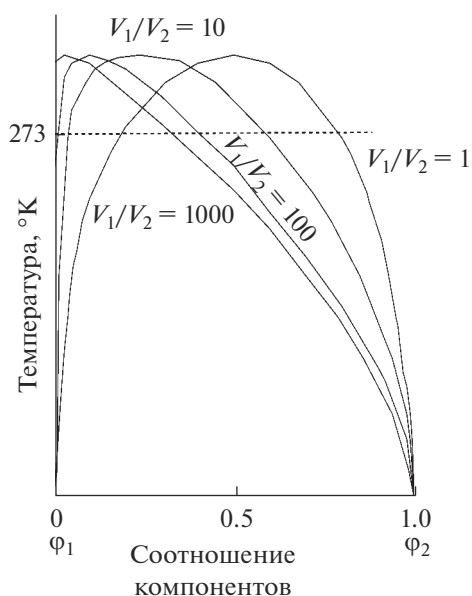
**Рис. 6.** Зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера для системы со смешанным растворителем, содержащим морфолин, (прямая 1) и с добавками 1.5, 2.5, 4.5, 6.0, 7.0, 8.0, 8.5%  $\text{H}_2\text{O}$  (прямые 2–8 соответственно).



**Рис. 7.** Кривые распределения пор по размерам в образцах 1–6.

Как показал Хаггинс [23], гибкие макромолекулы, способные изгибаться, имеют меньший эффективный размер и оказывают меньшее сопротивление потоку. Сравнивая  $[\eta]$  одного и того же полимера в различных растворителях, можно считать, что жесткость и эффективный размер структурных элементов в растворителе, содержащем морфолин, выше, чем в растворителе, содержащем мочевины.

В некоторых случаях при описании термодинамических свойств растворов, как показал Гильдебранд, целесообразно вместо молярных долей компонентов растворителя и полимера ( $x_o$  и  $x_p$ ) использовать их объемные доли ( $\phi_o$  и  $\phi_p$ ). Им получены выражения  $\phi_o = x_o / \{x_o + x_p(v_p/v_o)\}$  и  $\phi_p =$



**Рис. 8.** Бинодали двухкомпонентных систем при различном соотношении объемов молекул компонентов.

$= x_p / \{x_p + x_o / (v_p/v_o)\}$ . При использовании этих выражений в уравнении  $T = 2T_k(x_o - x_p) / (\ln x_o - \ln x_p)$  [24], описывающим положение границы, разделяющей области стабильного и метастабильного состояний, для  $T_{кр} = 300$  К диаграммы состояния систем с соотношением объемов молекул  $v_p/v_o$  1, 10, 100, 1000 принимают вид, приведенный на рис. 8. В соответствии с результатом Гильдебранда, смещение диаграммы состояния системы, содержащей мочевины вправо относительно диаграммы состояния системы, содержащей морфолин, может быть вызвано тем, что первичные структурные элементы в системе, содержащей мочевины, меньше, чем в системе, содержащей морфолин. Это предположение подтверждается полученными данными о величинах  $[\eta]$  для этих систем, приведенных на рис. 5 и 6.

Из рис. 1 следует, что одной и той же концентрации полимера и температуре (20% ПЭУ и 20°C) соответствуют на этих диаграммах растворы новых полимерных фазы с различной концентрацией полимера, что должно привести к формированию структур с различной морфологией. В [1] описаны 4 вида конденсационных структур, получающихся из концентрированных растворов полимера. Вид структуры зависит от содержания полимера в выделившейся концентрированной дисперсной фазе и от ее реологических свойств. Чем выше концентрация полимера, тем меньше пор. При одном и том же положении точек начального и конечного состояний (концентрация полимера и температура) содержание полимера в концентрированной новой фазе системы, содер-

жащей мочевины, выше, чем в системе, содержащей морфолин.

Таким образом, величины  $[\eta]$  и  $\text{tg}\alpha$  дают представление о размерах первичных структурных элементов растворов и о гибкости молекул в этих элементах. Эти сведения позволяют понять, как те или иные компоненты смешанного растворителя изменяют диаграмму состояния системы и в какой степени структурные элементы в этих системах будут способны приблизиться к равновесному состоянию.

### ВЫВОДЫ

Показано, что изменением состава смешанного растворителя можно изменять конформацию и размер полимерной молекулы в растворе и таким образом вызывать изменения положения границ области гетерогенности системы. Это дает возможность при одних и тех же условиях для одной и той же концентрации раствора полимера и температуры получать конденсационные структуры с различными морфологическими свойствами. Вискозиметрические измерения являются надежным методом изучения состояния молекул полимера в многокомпонентных растворах. Контролирование свойств многокомпонентных растворов в различных смешанных растворителях по величинам  $[\eta]$  и  $\text{tg}\alpha$  и по их изменениям по мере обогащения раствора полимера нерастворителем в соответствии с полученными результатами дает возможность делать предположения как о характере изменений диаграмм состояния, так и о степени неравновесности систем, определяющих морфологию получаемых структур.

Данные табл. 3 качественно согласуются с диаграммами состояния, представленными на рис. 2. Некоторые различия размеров пор и доли их в сечении пленок, представленных на рис. 2 и табл. 4, могут быть объяснены с учетом реологических свойств концентрированных дисперсных фаз и, следовательно, кинетики формирования структур. Как указано выше, морфологические свойства конденсационных структур связаны с особенностями конформационного состояния молекул в системах (их гибкостью или жесткостью) и вызванным этим различием степени неравновесности структур. Многочисленные исследования с использованием ПЭУ, различающихся гибкостью полимерных цепей, показали [25], что большинство простых ПЭУ с гибкими молекулярными цепями теряют пористость либо в процессе получения, либо при высушивании структур, т.к. оказываются неустойчивыми к действию сил капиллярной контракции и система переходит в равновесное состояние с макро-расслоением и плоской поверхностью раздела фаз. Только при наличии микро-фрагментов с жесткой структурой, препятствующих достижению равновесия,

наблюдается устойчивость пор при их формировании. Структура, полученная с использованием мочевины, как следует из рис. 3б, формируется из раствора с гибкими полимерными цепями. Выделяющаяся новая фаза представляет собой раствор полимера в хорошем растворителе, и система приближается к равновесному состоянию в большей степени, чем система, содержащая жесткие, менее подвижные структурные элементы, наблюдаемые в системе с растворителем, содержащим морфолин (рис. 3е).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (регистрационный номер АААА-А19-119011790097-9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П.А., Влодавец И.Н.* Международный ежегодник Наука и человечество. М.: Знание, 1968. С. 346.
2. *Влодавец И.Н., Рибиндер П.А.* // Вестник АН СССР. 1962. № 11. С. 80.
3. *Рибиндер П.А., Влодавец И.Н.* // Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига. 1967. С. 95.
4. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К. 1998. С. 11.
5. *Ябло Я.М., Полинский С.Л., Жданова В.И., Влодавец И.Н.* // ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 1. С. 1.
6. *Чалых А.Е.* // ВМС. 2010. Т. 52. № 11. С. 1990.
7. *Flory P.J.* // J. Principles of polymer chemistry. N-Y: Cornell. Univ. Press. 1953. P. 594.
8. *Huggins M.L.* // Physical chemistry. of polymers. N-Y: Interscience. 1958. P. 175.
9. *Scott R.L.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. №. 2. P. 268.
10. *Остриков М.С., Духанина Т.П. и др.* // Колл. журн. 1964. Т. 26. № 4. С. 600.
11. Патент 3330206 С06 Н5/12 (США) Производство кожезаменителя. 1962.
12. *Hansen C.M.* // I & es Product Research end Development. 1969. V. 8. № 1. P. 2.
13. *Алексеев В.Ф.* // Горный журн. 1879. Т. 4. № 10. С. 83–114.
14. *Герасимов Я.И.* Материалы по истории отечественной химии. Сб. докладов на Первом всесоюзном совещании по истории отечественной химии 12–15 мая 1948 г. 1950. М., Л.: Изд. АН СССР. С. 52–62.
15. *Flory P.J.* // J.Chem. Phys. 1941. V. 9. № 3. P. 660.
16. *Huggins M.L.* // J. Phys. Chem. 1941. V. 9. № 5. P. 440.
17. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* // Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М. Янус-К. 1998. С. 23.
18. *Бокова Е.С.* // Дис. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых систем, д-ра техн. наук: 05.17.06. М. РГУ им. Косыгина, 2007. С. 44.
19. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия. 1976. С. 57.
20. *Воицкий С.С.* Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1960. С. 81.
21. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. С. 375.
22. *Бектуров Е.А.* Тройные полимерные системы в растворах. Каз. ССР. А-А: Наука. 1975. С. 11.
23. *Воицкий С.С.* Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1960. С. 84.
24. *Hildebrand J.H.* // Disc. Farad. Sos. 1953. V. 15. P. 9.
25. *Георгиева Н.С., Писаренко А.П., Штарх Б.В.* // ДАН. 1963. Т. 151. С. 634.