

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН С ДИФФУЗИОННЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛЮТАМАТА

© 2011 г. С. В. Кононова, Р. В. Кремнев, Ю. Г. Баклагина, Б. З. Волчек,
Е. Н. Власова, Б. М. Шабсельс, К. А. Ромашкова, Д. П. Романов*, С. Н. Архипов**,
А. В. Богомазов**, П. Ухитил***

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: membrane@hq.macro.ru

**Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия*

***ЗАО “Научные приборы”, Санкт-Петербург, Россия*

****Институт фундаментальных химических процессов академии наук Чешской Республики*

Поступила в редакцию 18.10.2010 г.

Транспортные свойства первапорационных мембран при разделении смесей толуола и *n*-гептана изучены во взаимосвязи со структурой диффузионных слоев из поли- γ -бензил-L-глутамата. Уменьшение селективности разделения мембран на фоне повышения потока при переходе от 3 к 50 мас. % толуола в исходной смеси сопровождается изменением упорядоченной структуры поли- γ -бензил-L-глутамата с сохранением α -спиральной конформации полипептидной цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена исследованию структуры первапорационных мембран, а также ее изменению в процессе первапорационного разделения жидкостей. При первапорации исходная (разделяемая) смесь жидкостей (например, смесь толуола и *n*-гептана) пропускается через мембрану в условиях, когда над мембраной атмосферное давление и поддерживается постоянная температура, а из пространства под мембраной отводится пермеат (смесь, прошедшая через мембрану) путем вакуумирования при локальном охлаждении или применения газа-носителя. В случае использования селективной мембраны концентрация компонентов в пермеате существенно отличается от их концентрации в исходной смеси [1].

Первапорационные полимерные мембраны могут быть сплошными непористыми пленками, а также сложными композиционными структурами, в составе которых обязательно присутствует непористый (диффузионный) слой. В композиционных мембранах толщина диффузионного слоя составляет несколько микрон, что реализуется в результате его формирования на поверхности микропористой основы. Известно, что конструирование высокоэффективных мембран должно проводиться с учетом таких факторов, как химическое строение и тип надмолекулярной организации полимера непористого слоя. Поиск корреляции структура–свойства диффузионной мембраны базируется также на анализе химического строения и структуры граничных слоев, возникающих

между полимерами диффузионного слоя и поддерживающей основы, а также их изменения в процессе транспорта разделяемых веществ [2, 3].

Варьируя физико-химические и морфологические свойства поверхности поддерживающей основы, а также условия формирования непористой пленки, можно направленно влиять на структурные характеристики диффузионного слоя мембраны [4]. Решение данной проблемы не возможно без применения новейших методов оценки толщины, структуры и морфологии тонких слоев в составе мультислойных материалов. Многие выводы об изменении конформационных и других структурных характеристик полимеров в мембране требуют дополнительных подтверждений из-за значительных трудностей в изучении прямыми физическими методами. Следует отметить, что применение рентгеновских и ИК-спектроскопических стандартных методик не позволяет дифференцированно изучить структуру тонких слоев мембранных систем. Практика показывает, что рентгеновские исследования на обычных дифрактометрах с минимальным углом падения пучка ($\theta \sim 2^\circ$) даже при съемке на отражение не дают возможности определить структуру диффузионного слоя композиционной мембраны толщиной менее 5 мкм, так как дифракционная картина характеризует мультислойную структуру образца в целом (~ 150 мкм).

В настоящее время появилась методическая возможность изучения тонких полимерных слоев с использованием нового дифрактометра

ДИФРЕЙ [5], позволяющего при съемке по методу отражения (с псевдоскользящим рентгеновским пучком) получать дифракционную картину со стороны как микропористой основы, так и нанесенного на нее разделительного слоя. Применение этой методики дало возможность изучить новые мультислойные композиционные мембраны (МКМ) с диффузионными слоями из поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ), сформированными на поверхности микропористой основы из полиамидоимидсульфона (ПАИ-С). Транспортные свойства мембраны данного типа (ПБГ/ПАИ-С) не могут быть предсказаны на основании литературных данных о названных полимерах или результатов тестирования пленок последних в процессах первапорации. Причин несколько. Во-первых, первапорационные характеристики ПБГ и ПАИ-С в литературе отсутствуют, за исключением первичных данных о свойствах ПАИ-С в [6, 7]. Во-вторых, образующиеся слои на межфазной границе ПБГ/ПАИ-С с большой долей вероятности являются диффузионными, а значит, определяющими транспортные характеристики мембраны.

Целью настоящего исследования является изучение надмолекулярной структуры диффузионных и смежных с ними слоев мультислойных мембран ПБГ/ПАИ-С во взаимосвязи с их разделительными свойствами, а также со структурными характеристиками пленок ПБГ и ПАИ-С, составляющих данную МКМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поли- γ -бензил-L-глутамат получали по ранее описанным методикам [8, 9] полимеризацией N-карбоксиангидрида γ -бензил-L-глутамата (НКА) в 1,4-диоксане с триэтиламинем в качестве инициатора (соотношение НКА : триэтиламин 50-300, концентрация НКА 2–3%). НКА синтезировали по методу Фуллера из γ -бензил-L-глутамата в растворе фосгена в ТГФ кипячением с обратным холодильником до полного растворения осадка; γ -бензил-L-глутамат получали реакцией L-глутаминовой кислоты и бензилового спирта в растворе этанола и пиридина. Молекулярную массу полученных образцов ПБГ оценивали вискозиметрически по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 6.72 \times 10^{-8} \cdot M^{1.42}$ [9].

Сплошную непористую пленку (~18 мкм) поли- γ -бензил-L-глутамата формировали нанесением тонкого слоя полимера из раствора в хлороформе на поверхность целлофана или стекла с последующим удалением растворителя на воздухе и вакуумированием при 30°C.

В качестве материала для приготовления асимметричной поддерживающей основы (асимметричной микропористой пленки) был использован ароматический полиамидоимидсульфон, полученный по разработанной ранее в ИВС РАН

методике [10] реакцией низкотемпературной поликонденсации в растворе из дихлорангидрида дикарбоксифенилфтальмида и диаминодифенилсульфона.

Асимметричную микропористую пленку ПАИ-С формировали в условиях фазоинверсионного процесса по методике, описанной в [6].

Композиционную мембрану ПБГ/ПАИ-С с толщиной диффузионного слоя ПБГ ~3 мкм формировали методом полива раствора ПБГ в хлороформе на более плотную поверхность микропористой основы (скин-слой ПАИ-С) с последующим удалением растворителя на воздухе и вакуумированием при 30°C.

Первапорационные эксперименты проводили при разделении смесей толуол–н-гептан различного состава в условиях вакуумирования в подмембранном пространстве (метод 1) на лабораторной автономной установке непоточного типа с рабочей площадью мембраны $7.0 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, а также в процессе первапорации с газом–носителем (азот, метод 2) на оригинальной установке с ячейкой проточного типа (ICPF ASCR, Чешская Республика) с рабочей площадью мембраны $8.4 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ при 20, 40 и 60°C. Состав пермеатов анализировали на хроматографе GS-2014 Shimadzu с использованием капиллярной колонки Petrocol™ DN OXYL (SUPELCO, 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а также на хроматографе Thermo Electron с хроматографической колонкой HP-PLOT Q (30 м × 0.53 мм × 0.4 мкм). В случае метода 2 для расчета величины потока через мембрану J ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) строили калибровочные зависимости площади хроматографического пика для компонента от количества введенного вещества (моль) с учетом объема пробы при анализе состава пермеата. Оценив по калибровочной кривой количество вещества (моль) в пробе, рассчитывали количество вещества (моль), прошедшее через мембрану за единицу времени при определенной скорости газа – носителя ($\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$). Фактор разделения для бинарных смесей в обоих методах определяли по формуле:

$$f_A = (X_A/X_B)/(Y_A/Y_B),$$

где X_A и X_B , Y_A и Y_B – концентрации (мас. %) более проникающего компонента А и менее проникающего компонента Б в исходной смеси и пермеате соответственно.

Рентгеновские исследования пленок ПБГ, а также композиционных мембран ПБГ/ПАИ-С выполнялись на установках ДРОН-3М и на настольном дифрактометре ДИФРЕЙ (ЗАО “Научные приборы”); использовалось медное $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Особенность дифрактометра ДИФРЕЙ в использовании позиционно-чувствительного детектора, острофокусной трубки БСВ-33 и программного комплекса ДИФРАКТ. Важной конструктивной особенностью данного прибора яв-

Таблица 1. Разделительные характеристики сплошных непористых и композиционных мембран на основе ПБГ

Мембрана	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{tol}}, \text{мас. \%}$	$Y_{\text{tol}}, \text{мас. \%}$	f_{tol}	$J_{\text{tol}} \times 10^{-5}, \text{кг м}^{-2} \text{ч}^{-1}$
ПБГ	20	3	40	29.2	7
	30	50	85	5.6	29
ПБГ/ПАИ-С	20	3	73	88.0	90
	40	50	79	3.7	250

Примечание. $X_{\text{tol}}, Y_{\text{tol}}, f_{\text{tol}}, J_{\text{tol}}$ – концентрация толуола в исходной смеси и в пермеате, фактор разделения по толуолу и совокупный поток через мембрану соответственно.

ляется горизонтальное положение образца и вертикальное расположение источника излучения и детектора, позволяющих регистрировать отражения скользящего рентгеновского луча. Все пленочные образцы при съемке по методу отражения на ДРОН-3М и ДИФРЕЙ изучались как со стороны микропористой основы ПАИ-С, так и со стороны нанесенного диффузионного слоя ПБГ.

Исследование структурных характеристик полимерных слоев мембран проводили методом ИК-фурье-спектроскопии (прибор VERTEX-70) фирмы BRUKER с помощью микроустановки НПВО с призмой ZnSe (съемку проводили с двух сторон мембраны).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящем исследовании разработаны и изучены первапорационные мембраны с разделительными слоями на основе ПБГ. Данные мем-

браны показали высокую эффективность при разделении смесей ароматических и алифатических углеводородов различных составов. В качестве полимера для мембран был выбран поли- γ -бензил-L-глутамат с ММ $\sim 200\,000$, что позволяет ему образовывать полимерные цепи с длиной, сопоставимой с длиной сегмента Куна данного полимера. Известно, что в формируемых из хлороформа пленках ПБГ образуются жесткие спиралевидные молекулы, фенильные группы в которых расположены с внешней стороны спиралей [11]. Подобная структура позволяет предположить, что данный полимер образует микрогетерофазную пленку, в которой область ароматической фазы может формировать каналы преимущественного транспорта по толуолу в случае разделения смесей толуол-н-гептан.

В ходе первапорационного эксперимента были исследованы мембраны из сплошных непористых пленок на основе поли- γ -бензил-L-глутамата, а также композиционные мембраны ПБГ/ПАИ-С при разделении смесей толуол-н-гептан различных составов. Изучались такие параметры первапорационного процесса, как факторы разделения и проницаемости мембран по толуолу. Результаты исследования приведены в табл. 1. Измерения проводились при изменении содержания толуола в исходной смеси от 3 до 50 мас. %. Из данных табл. 1 следует, что с течением времени при переходе от 3 к 50 мас. % толуола в исходной смеси происходит уменьшение селективности разделения при повышении значений потока как для пленки ПБГ, так и для композитной мембраны ПБГ/ПАИ-С. Это типично для непористых диффузионных мембран и не может

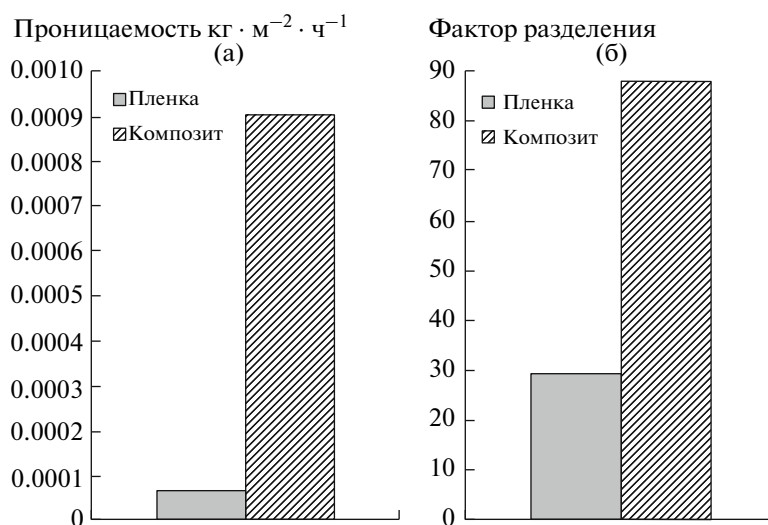


Рис. 1. Диаграммы сравнения транспортных характеристик самонесущей пленки и мультислойной композиционной мембраны на основе ПБГ: а – проницаемость [кг · м⁻² · ч⁻¹], б – фактор разделения.

свидетельствовать об изменении структурных характеристик полимера диффузионного слоя. При этом полученные данные позволяют выбрать такой состав исходной смеси, при котором разделение будет проходить более эффективно. В этом случае большим значениям фактора разделения (табл. 1) соответствует 3 мас. % толуола в смеси с *n*-гептаном. На рис. 1 приведены диаграммы сравнения первапорационных параметров для пленки ПБГ и композита ПБГ/ПАИ-С при разделении смеси толуол–*n*-гептан с содержанием 3 мас. % толуола.

Таким образом, при переходе от самонесущей пленки ПБГ к композиционной мембране ПБГ/ПАИ-С происходит увеличение значений потока в соответствии с уменьшением толщины диффузионного слоя (от 18 до 3 мкм), а также повышение фактора разделения. Увеличение селективности мембраны не может быть связано только с использованием материала микропористой основы [7], селективного при разделении смесей ароматических и алифатических углеводородов. Можно предположить, что определяющим фактором роста селективности мембраны является изменение структурных характеристик системы при переходе от самонесущей пленки к МКМ. Рост фактора разделения в процессе первапорации может быть объяснен изменением упорядоченности полимерного диффузионного слоя как в самонесущей пленке поли- γ -бензил-L-глутамата, так и в тонком слое композиционной мембраны.

Такой вывод, сделанный на основании анализа первапорационных данных, был подтвержден в процессе рентгеновского и ИК-спектроскопического исследований диффузионных слоев МКМ.

На дифрактограмме, полученной на ДРОН-3М методом отражения (рис. 2, кривая 1), видно, что поддерживающая основа мембраны ПАИ-С имеет аморфную структуру. Дифракционная картина самонесущих пленок, сформированных из растворов ПБГ в хлороформе, характеризуется тремя рефлексами в области углов отражения: $2\theta = 7.3^\circ$, 12.6° и 14.7° (рис. 2, кривая 2). Положение и относительная интенсивность этих рефлексов указывает на образование в пленке упорядоченной структуры α -спиральных конформаций ПБГ, аналогичной структуре, полученной L. Pauling, R.V. Corey и другими авторами при исследовании ориентированных пленок поли- γ -бензил-L-глутамата [12–14].

Ромбическая ячейка ПБГ с параметрами $a = 2.5$, $b = 1.73$, $c = 1.44$ нм характеризуется тремя интенсивными рефлексами с $d_1 = 1.25$, $d_2 = 0.72$, $d_3 = 0.63$ нм, а также двумя диффузными максимумами с $d = 0.47$ и 0.42 нм (табл. 2). В табл. 2 приведены экспериментальные значения межплоскостных расстояний, углы отражения и относительные ин-

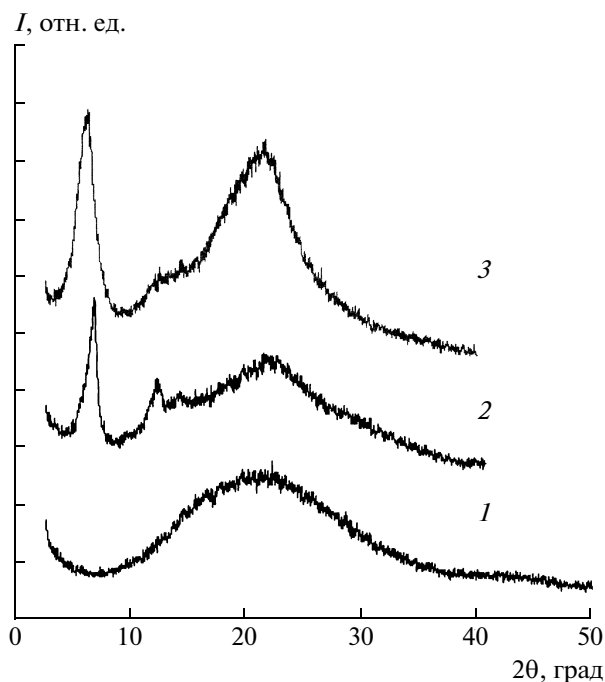


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные методом отражения на ДРОН-3М от микропористой основы ПАС-С (1) и самонесущих пленок ПБГ до (2) и после (3) ее использования для разделения смеси толуол–*n*-гептан.

тенсивности (I) рефлексов, полученные при съемке образцов на установках ДРОН-3М или ДИФРЕЙ.

После 40-часового использования пленки ПБГ в качестве мембраны (обозначим ее ПБГ-40), разделяющей смеси толуола и *n*-гептана, на ее дифрактограмме (рис. 2, кривая 3) наблюдается исчезновение кристаллических рефлексов в области $2\theta = 12.6^\circ$ и 14.7° , более четко формируется аморфное гало ($2\theta = 20^\circ$) и заметно увеличивается интенсивность рефлекса в области $2\theta = 7^\circ$, характеризующего гексагональную упаковку α -спиралей ПБГ [15, 16]. Аналогичное изменение упорядоченной структуры ПБГ с сохранением α -спиральной конформации полипептидной цепи наблюдалось при съемке на установке ДИФРЕЙ и в процессе ИК-спектроскопических исследований. Анализ дифракционных картин, полученных от тех же самых пленок ПБГ и ПБГ-40 (рис. 3, кривые 1 и 2), более четко указывает на исчезновение рефлексов в области $2\theta = 12.4^\circ$ и 14.6° у пленки ПБГ после ее использования в качестве мембраны.

На рис. 4 приведены дифракционные картины, полученные методом отражения на ДРОН-3М от исходной композиционной мембраны ПБГ/ПАИ-С (кривые 1 и 3), а также этой же мембраны после ее использования в течение 4 ч для разделения смеси толуола и *n*-гептана (рис. 4,

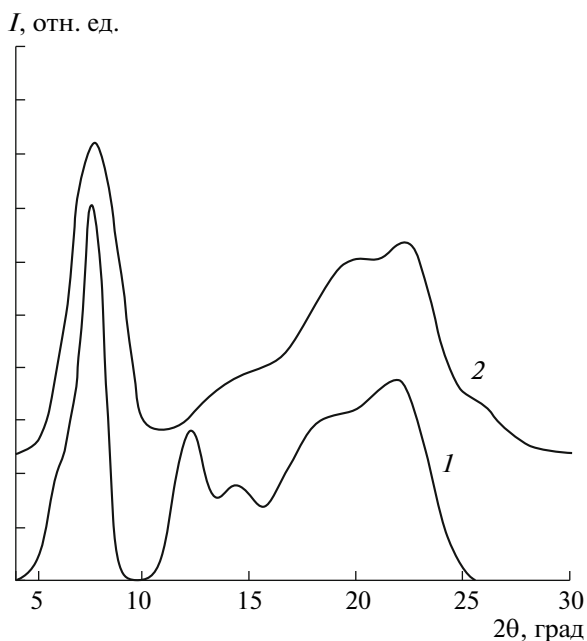


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные на установке ДИФРЕЙ от самонесущей пленки ПБГ до (1) и после (2) ее использования для разделения смеси толуол–н-гептан.

кривые 2 и 4). Следует отметить, что мембраны изучались как со стороны диффузионного слоя ПБГ (рис. 4, кривые 1 и 2), так и со стороны поддерживающей основы (рис. 4, кривые 3 и 4). Можно видеть, что на дифрактограммах, принадлежащих композиционной мембране до ее использования в процессе разделения смеси толуол–н-гептан, фиксируются интенсивные рефлексы в области $2\theta = 7.26^\circ$ и 12.6° . После четырехчасового разделения толуола с гептаном наблюдается дифракционная картина, характеризующая гексагональную упаковку полипептидных α -спиралей [15, 16].

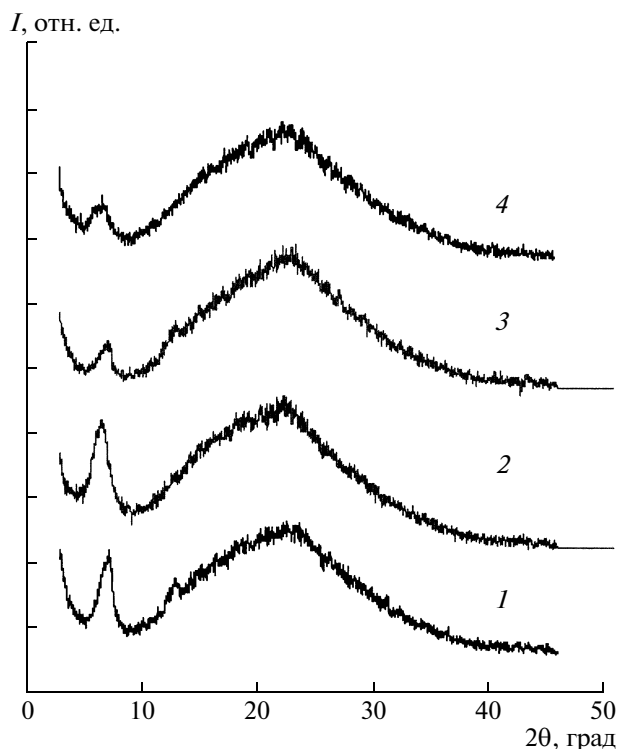


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные на ДРОН-3М от МКМ ПБГ/ПАИ-С до (1, 3) и после ее использования для разделения смеси толуол–н-гептан (2, 4), со стороны диффузионного слоя мембраны (1, 2) и со стороны поддерживающей основы (3, 4).

На рис. 5 приведены дифракционные картины тонкого диффузионного слоя ПБГ, нанесенного на микропористую основу ПАИ-С, полученные на установке ДИФРЕЙ при съемке скользким рентгеновским пучком. Видно, что рефлексы, характеризующие упаковку поли- γ -бензил-L-глутамата, заметно уменьшаются при переходе от съемки диффузионного слоя к съемке со стороны микропористой основы.

Таблица 2. Результаты расчета дифрактограмм самонесущей пленки ПБГ и композиционной мембраны ПБГ/ПАИ-С

Поли- γ -бензил-L-глутамат* (ориентированная пленка)					ПБГ (ДРОН-3М)			ПБГ (Дифрей)			ПБГ/ПАИ-С (Дифрей)		
<i>hkl</i>	$d_{\text{выч}},$ нм	$d_{\text{экс}},$ нм	$2\theta,$ град	<i>I</i>	$d_{\text{экс}},$ нм	$2\theta,$ град	<i>I</i>	$d_{\text{экс}},$ нм	$2\theta,$ град	<i>I</i>	$d_{\text{экс}},$ нм	$2\theta,$ град	<i>I</i>
100	2.5			о.сл									
001	1.44			о.сл									
101, 210	1.25	1.26	7.02	о.с	1.21	7.3	с	1.26	7.02	о.с	1.28	6.9	о.с
002, 301	0.72	0.72	12.28	с	0.70	12.6	ср	0.71	12.4	с	0.69	12.9	ср
202, 400	0.63	0.62	14.26	сл	0.60	14.7	сл	0.63	14.16	ср	0.60	14.8	о.сл
103, 402	0.47	0.49	18.20	ср				0.47	19.01	ср			
303, 600	0.42	0.41	21.88	ср				0.41	21.85	ср			

* Структурные данные, опубликованные в [13].

На рис. 6 приведены ИК-спектры исходной композиционной мембраны ПБГ/ПАИ-С до первапорации (рис. 6, кривая 1) и после ее использования в течение 4 ч для разделения смеси толуола и н-гептана (рис. 6, кривая 2), а также самонесущих пленок ПБГ (рис. 6, кривая 3) и ПБГ-40 (рис. 6, кривая 4), полученные при использовании приставки НПВО. Следует отметить, что глубина проникновения ИК-излучения в исследуемый образец в данном случае может быть рассчитана по формуле $d_p = \lambda / 2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{0.5}$ (где λ – длина волны в мкм, θ – угол падения ИК-излучения, n_1 – показатель преломления кристалла, n_2 – показатель преломления образца) и составляет 2 – 2.5 мкм, что меньше толщины нанесенного слоя ПБГ. Таким образом, при использовании данной методики исследуется не граничный слой между ПБГ и ПАИ-С, а слой, находящийся на некотором расстоянии от микропористой основы. ИК-спектры микропористой основы ПАИ-С при этом практически одинаковы, независимо от того, использовалась ли мембрана при разделении смесей толуола и н-гептана. Положение полос Амид (А) – 3280 см^{-1} , Амид (I) – 1650 см^{-1} и Амид (II) – 1550 см^{-1} , характерных для ПБГ, во всех спектрах свидетельствует о α -спиральной конформации его цепей. Отношение интенсивностей полос Амид (I) и Амид (II) (рис. 6), учитывая направления дипольных моментов перехода этих полос поглощения, может быть использовано для определения ориентации макромолекул ПБГ. Отношения этих полос в спектрах свежеприготовленных пленок и пленок, использованных для разделения смесей толуола и н-гептана, свидетельствует о сохранении, в пределах ошибки, ориентации α -спиральных конформаций молекул ПБГ.

ВЫВОДЫ

Представленные данные свидетельствуют, что в процессе первапорационного разделения смесей толуола и н-гептана изменяется характер структурной организации поли- γ -бензил-L-глутамата как в толстых самонесущих пленках, так и в тонких слоях на поверхности микропористой основы. Эффект усиливается с увеличением концентрации толуола в разделяемой смеси. Существенно, что во всех случаях до и после первапорации сохраняется α -спиральная конформация цепей ПБГ. По-видимому, в микрогетерофазных пленках данного полимера наряду с областями непроницаемой для жидкостей кристаллической фазы (α -спирали) формируются набухающие в толуоле мезоморфные участки ароматической фазы. Таким образом, организуются каналы проводимости для преимущественного транспорта

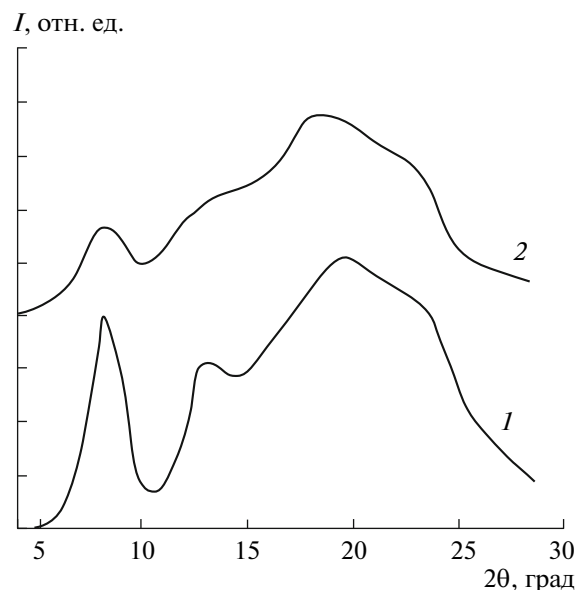


Рис. 5. Дифрактограммы, полученные на установке ДИФРЕЙ от МКМ ПБГ/ПАИ-С со стороны диффузионного слоя (1) и микропористой основы (2).

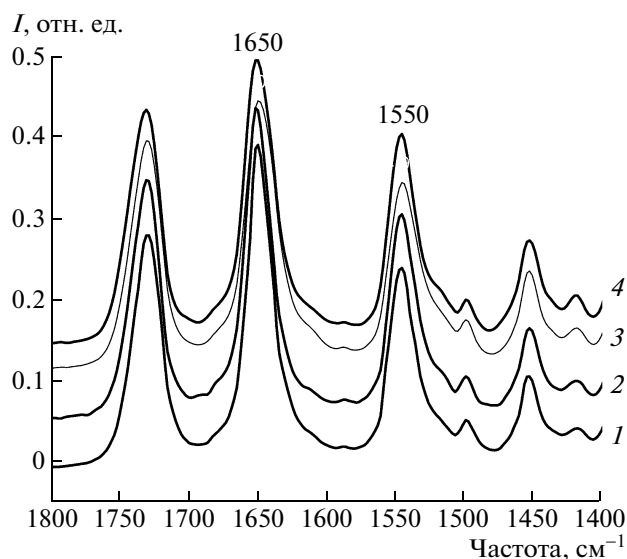


Рис. 6. ИК-спектры МКМ ПБГ/ПАИ-С (1, 2) и самонесущих пленок ПБГ (3, 4) (спектры 1 и 3 сняты до разделения смеси толуол – н-гептан, а спектры 2 и 4 – после).

ароматического компонента разделяемой смеси. Увеличение в исходной смеси концентрации толуола ведет к росту набухания, конформационной перестройке ароматических фрагментов полимерной молекулы и, как следствие, расширению транспортных каналов в структуре пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Чешского научного фонда (грант № GA104/09/1165).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. *Волчек Б.З., Кононова С.В., Власова Е.Н. и др.* // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 1. С. 28.
3. *Кононова С.В., Кузнецов Ю.П., Иванова В.Н. и др.* // Решение на выдачу патента РФ по заявке № 2211725, приоритет от 10.09.2003.
4. *Кононова С.В., Кузнецов Ю.П., Суханова Т.Е. и др.* // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 2. С. 216.
5. *Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Франке В.Д. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 697.
6. *Кононова С.В., Ромашкова К.А., Гофман И.В. и др.* // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 6. С. 976.
7. *Kremnev R.V., Kononova S.V., Romashkova K.A., Kudryavtsev V.V.* // Book of abstracts. Int. Scientific Conf. Membrane and Sorption Processes and Technologies. April 20–22 2010. Kyiv. Ukraine.
8. *Fuller V.D., Verlander M.S., Goodman M.* // Biopolymers. 1976. V. 15. № 9. P. 1869.
9. *Ulyanova N.N., Baranovskaya I.A., Liubina S.Ya. et al.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3319.
10. *Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В., Ромашкова К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
11. *Гинзбург Б.М., Шенелевский А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1905.
12. *Pauling L., Corey R.B.* // Proc. N.A.S. 1951. V. 37. P. 241.
13. *Bamford C.H., Hanby W.E. and Happey F.* // Proc. Roy. Soc. A. 1951. V. 205. P. 30.
14. *Ambrose E.J., Elliot A.* // Proc. Roy. Soc. A. 1951. V. 205. P. 47.
15. *Choi Y.W., Park Y., Choo J. et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. V. 28. № 5. P. 795.
16. *Ugar V.M., Cinader D.K., Burghardt W.R.* // J. Rheol. 1998. V. 42. № 2. P. 379.