

6. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Иванова Г.Я. и др. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. Высаливание в четырехкомпонентных системах, заключающих две преобладающие системы // Журн. физ. химии. 1969. Т.18, №6. С.1493–1497.

7. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Равновесие двух жидких фаз и критические явления в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота* в интервале 5–55°C // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81, №2. С.229–233.

8. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Изучение фазовых равновесий тройной системы *вода – пиридин – хлорид калия* в интервале температур 0–160°C // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, №10. С.2211–2215.

9. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Ред. И.Л. Кнуниэнц. М.: Сов. энцикл., 1988–1998.

10. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Равновесие трех жидких фаз и критические явления высшего порядка в четверных системах. Сообщение 2. Определение координат трикритической точки и топология объема трехжидкофазного состояния в системе *вода – изопропиловый спирт – н.октан – бромид калия* // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2006. Т.49, №1. С.3–12.

11. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем *соль – три растворителя* // Избранные главы физико-химического анализа: В 2 ч. / Перм. ун-т; ЕНИ при Перм. ун-те. Пермь, 2003. Ч.1. С.17–36.

УДК 547.458.82

ОЦЕНКА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПО ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Е.В. Козырева, Н.О. Гегель, А.Б. Шиповская

Саратовский государственный университет,
кафедра полимеров
E-mail: Kozyreva-EV@yandex.ru

Исследованы вискозиметрические свойства разбавленных растворов диацетата целлюлозы в диметилсульфоксиде в интервале температур 25–65°C. Зависимость приведенной удельной вязкости от концентрации имеет обычный прямолинейный характер. Величина предельного числа вязкости $[\eta]$ закономерно уменьшается с ростом температуры и уменьшением средневязкостной молекулярной массы полимера. Определены константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка. Установлено, что с повышением температуры происходит увеличение среднеквадратичного расстояния между концами цепи, длины сегмента Куна и степени заторможенности вращения при уменьшении диаметра и степени свернутости макромолекулы. Сделан вывод о повышении жесткости и вытягивании макроцепей диацетата целлюлозы в присутствии диметилсульфоксида с повышением температуры.

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, диметилсульфоксид, разбавленные растворы, предельное число вязкости, гидродинамические свойства.

Viscometric Estimation of Hydrodynamical Parameters of the *Cellulose Diacetate – Dimethylsulfoxide* System

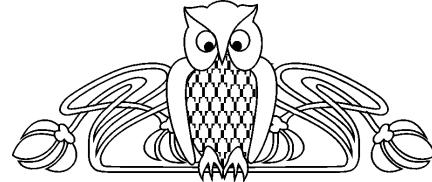
Е.В. Коzyрева, Н.О. Гегель, А.Б. Шиповская

The viscometric properties of diluted solutions of cellulose diacetate in dimethylsulfoxide in a temperature range 25–65°C were studied. The concentration dependence of the reduced specific viscosity is linear. The limiting viscosity $[\eta]$ value regularly decreases as temperature grows and the viscosity-average molecular weight of the polymer decreases. The Mark – Kuhn – Howink constants have been deter-

mined. Increasing temperature leads to an increase of the root-mean-square end-to-end distance, the Kuhn segment length, and the retardation degree of rotation while both the macromolecular diameter and swelling coefficient reduce. A conclusion about an increase of the rigidity and extension of cellulose diacetate macrochains in the presence of dimethylsulfoxide with increasing temperature is made.

Key words: cellulose diacetate, dimethylsulfoxide, dilute solutions, intrinsic viscosity, hydrodynamic properties.

Характерным свойством макромолекул полимеров является гибкость, т.е. способность изменять конформацию под влиянием теплового движения или под действием деформирующих сил. Непосредственным методом, с помощью которого можно охарактеризовать гибкость (жесткость) полимерной цепи в равновесных условиях, является изучение конформации (формы и размера) молекулы в разбавленном растворе. Знание гидродинамических параметров позволяет оценить молекулярные характеристики макроцепи, термодинамическое качество растворителя, а также прогнозировать поведение системы при изменении внешних условий.





Известно, что при реологических исследованиях растворов высокомолекулярных соединений сведения о гидродинамических параметрах системы полимер – растворитель можно получить изучением зависимости вязкости разбавленных растворов от концентрации и молекулярной массы полимера.

Целью работы явилось исследование вискозиметрических свойств разбавленных растворов диацетата целлюлозы в диметилсульфоксиде и расчет гидродинамических параметров.

Объектами исследования служили растворы диацетата целлюлозы (ДАЦ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) концентрации $C = 0.1\text{--}0.5$ г/дл. Использовали промышленный образец ДАЦ и его фракции различной молекулярной массы с близким содержанием связанной уксусной кислоты (характеристики приведены в табл. 1), полученные методом дробного осаждения [1]. Условия фракционирования подобраны в специальных опытах. Средневязкостную молекулярную массу (\overline{M}_n) определяли вискозиметрически (растворитель – ацетон квалификации ч.д.а.) при 25°C и рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка ($[\eta] = K \cdot \overline{M}_n^a$) с константами $K = 1.6 \cdot 10^{-4}$, $a = 0.82$ [2]. Степень ацетилирования (γ) образцов определяли согласно [3]. ДМСО, квалификации ч.д.а., имел следующие характеристики: $T_{\text{пл}} = 18.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$, $\rho = 1.1$ г/см³. ДМСО относится к классу мезофазогенных растворителей, т.е. в которых уксуснокислые и другие эфиры целлюлозы (например, оксиметилцеллюлоза, этилцеллюлоза) образуют лиотропную ЖК-фазу [4–7].

Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.56 мм в интервале темпера-

Таблица 1
Характеристика исходного образца и фракций ДАЦ

Параметры	Фракция				
	1	2	3	4	Исходная
$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	9.0	8.3	7.4	6.4	7.7
$\gamma, \%$	53.6	54.2	55.4	55.1	54.9

тур $T = 25\text{--}65^\circ\text{C}$. Исходный раствор ДАЦ в ДМСО концентрации $C = 0.5$ г/дл готовили растворением навески порошка полимера в растворителе при $T \approx 20^\circ\text{C}$ в течение одних суток. Растворы концентрации $0.1 < C < 0.5$ г/дл получали разбавлением исходного раствора растворителем (ДМСО). Перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шотте №160. Для каждой фракции экспериментально определяли время истечения растворов и рассчитывали относительную, удельную ($\eta_{\text{уд}}$) и приведенную удельную ($\eta_{\text{уд}}/C$) вязкости. Предельное число вязкости ($[\eta]$) находили экстраполяцией концентрационной зависимости ($\eta_{\text{уд}}/C$) к условию $C \rightarrow 0$.

Экспериментально полученные графики $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ растворов ДАЦ в ДМСО для фракции 1 при $T = 25\text{--}65^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1, а. Для других фракций графики $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ аналогичные. Видно, что во всем исследованном интервале температур зависимости $\eta_{\text{уд}}/C$ от концентрации раствора имеют обычный прямолинейный характер. Величина предельного числа вязкости $[\eta]$ достаточно высокая (что типично для производных целлюлозы, характеризующихся повышенной жесткостью молекулярной цепи) и закономерно уменьшается с ростом температуры (табл. 2). С повышением температуры уменьшается и наклон прямых $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$.

Известно, что величина $[\eta]$ определяется гидродинамическим объемом макромолекулярных клубков. Этот параметр, а следовательно, и $[\eta]$ зависят от природы полимера и термодинамического качества растворителя и соответственно формы и размера макромолекулы. Для случая разбавленных растворов применяется уравнение Хаггинса, позволяющее определить вискозиметрическую константу Хаггинса K_x , являющуюся мерой взаимодействия полимера с растворителем:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + K_x \cdot C \cdot [\eta]^2. \quad (1)$$

Полученные данные $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ растворов ДАЦ в ДМСО для всех фракций обрабатывали согласно уравнению (1). Рассчитанные значения константы Хаггинса K_x при-

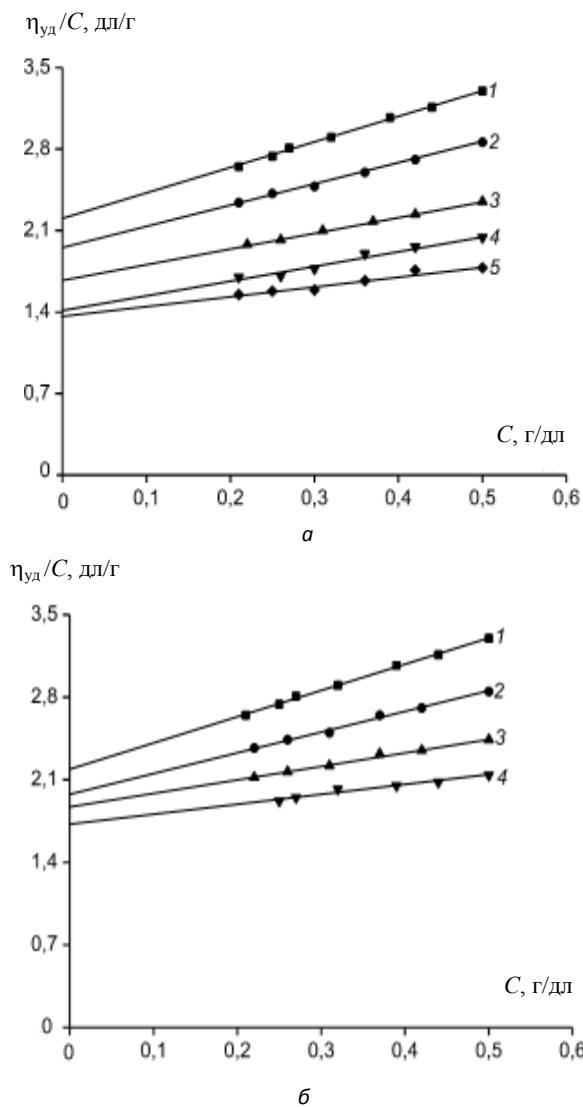


Рис. 1. Зависимости приведенной удельной вязкости от концентрации растворов ДАЦ в ДМСО: *а* – для фракций 1 (см. табл. 1) при температурах $T = 25$ (1), 35 (2), 45 (3), 55 (4) и 65 $^{\circ}\text{C}$ (5); *б* – для четырех фракций полимера с $\overline{M}_\eta \cdot 10^{-4} = 9.0$ (1), 8.3 (2), 7.4 (3) и 6.4 (4) при $T = 25$ $^{\circ}\text{C}$

ведены в табл. 2. Как оказалось, с ростом температуры K_x уменьшается, что может свидетельствовать об улучшении качества ДМСО как растворителя ДАЦ. Однако для фракции 2 эта закономерность несколько нарушается (K_x практически постоянна), что, вероятно, связано с пониженным содержанием связанной уксусной кислоты в данной фракции.

Зависимости $\ln [\eta]$ от температуры растворов ДАЦ в ДМСО (рис. 2) обнаруживают большие отрицательные температурные ко-

Таблица 2

**Характеристика вискозиметрических
и гидродинамических свойств
разбавленных растворов ДАЦ в ДМСО**

$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-4}$	Параметры	Температура $T, ^{\circ}\text{C}$				
		25	35	45	55	65
9.0	$[\eta]$, дл/г	2.19	1.96	1.68	1.40	1.36
	K_x	0.46	0.46	0.47	0.46	0.47
	$\delta \cdot 10^2, \text{К}^{-1}$				-0.12	
8.3	$[\eta]$, дл/г	1.98	1.73	1.53	1.36	1.31
	K_x	0.44	0.45	0.39	0.43	0.29
	$\delta \cdot 10^2, \text{К}^{-1}$				-0.12	
7.4	$[\eta]$, дл/г	1.87	1.63	1.39	1.21	1.10
	K_x	0.3	0.21	0.23	0.28	0.24
	$\delta \cdot 10^2, \text{К}^{-1}$				-0.13	
6.4	$[\eta]$, дл/г	1.73	1.43	1.15	1.03	0.95
	K_x	0.27	0.22	0.23	0.11	0.05
	$\delta \cdot 10^2, \text{К}^{-1}$				-0.15	

эффективы (δ) для всех фракций полимера (см. табл. 2). Такое поведение характерно для растворов эфиров целлюлозы как в хороших, так и в плохих растворителях. Считается, что это свойство растворов производных целлюлозы, обусловленное уменьшением размеров клубков макромолекул при повышении T , в большей степени определяется изменением гибкости (жесткости) макроцепи и уменьшением степени сольватации, чем изменением взаимодействия полимер – растворитель. Полученные отрицательные величины δ могут свидетельствовать о том, что решающую роль в формировании конформационных свойств молекул ДАЦ в разбавленных растворах ДМСО играет равновесная жесткость цепи (близкодействие), тогда как роль объемных эффектов (даленодействие) при этом, по меньшей мере, второстепенна [8, 9].

Изменение $[\eta]$ и наклона прямых $\eta_{ud}/C = f(C)$ в зависимости от молекулярной массы для четырех фракций ДАЦ при $T = 25^{\circ}\text{C}$ наглядно демонстрирует рис. 1, *б*. Графики для других температур – аналогичные. Таким образом, для каждой исследуемой температуры и $[\eta]$ и наклон экспериментально полученных прямых поникаются как с увеличением температуры, так и с уменьшением \overline{M}_η полимера (см. табл. 2).

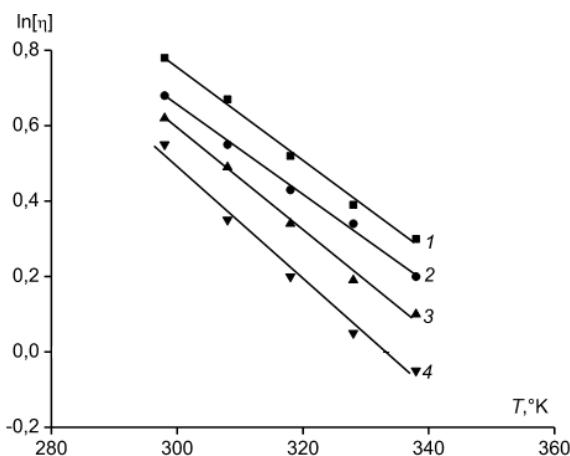


Рис. 2. Температурная зависимость предельного числа вязкости растворов ДАЦ в ДМСО для четырех фракций полимера; цифры у кривых – номер фракции ДАЦ (см. табл. 1)

По значениям предельного числа вязкости $[\eta]$, полученным для фракций ДАЦ различной молекулярной массы при разных температурах, была построена зависимость $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_\eta)$. В данных координатах $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_\eta)$ является прямой, из тангенса наклона которой определена константа a уравнения Марка – Куна – Хаувинка. Константу K находили из точки пересечения экстраполированной прямой $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_\eta)$ к условию $\bar{M}_\eta \rightarrow 0$. Значения констант K и a приведены в табл. 3. С повышением температуры константа K уменьшается, а a возрастает. Величины констант уравнения Марка – Куна – Хаувинка, характер их изменения с ростом температуры, а также представленные выше гидродинамические параметры системы ДАЦ – ДМСО позволяют констатировать, что ДМСО является хорошим растворителем ДАЦ и термодинамическое качество ДМСО как растворителя ДАЦ улучшается с повышением температуры.

Таблица 3

Константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка для системы ДАЦ – ДМСО

Константы	Температура, °С				
	25	35	45	55	65
$K \cdot 10^4$	1.25	1.10	0.95	0.83	0.60
a	0.82	0.85	0.86	0.88	0.90

Для количественной оценки равновесной жесткости молекулярной цепи ДАЦ в растворе ДМСО применяли теорию поступательного трения червеобразных цепей [8, 10], согласно которой выполняются соотношения:

$$\left(M^2 / [\eta] \right)^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} (M_L / A)^{1/2} M^{1/2} + (k / 4.65 A_0) (M_L / 3\pi) [\ln(A/d) - 1.056], \quad (2)$$

$$(4.65 A_0 / k) \left(M^2 / [\eta] \right)^{1/3} = P_\infty^{-1} (M_L / A)^{1/2} M^{1/2} + (M_L / 3\pi) [\ln(A/d) - 1.056], \quad (3)$$

где A – длина сегмента Куна, см; d – диаметр макромолекулярной цепи, см; M – молекулярная масса исследуемого полимера; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г; Φ_∞ – вискозиметрическая константа Флори, $\Phi_\infty = 2.87 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹; $M_L = M_0 / \lambda$, M_0 – молекулярная масса мономерного звена; $\lambda = 5.15 \cdot 10^{-8}$ см – длина проекции мономерного звена на направление цепи; k – константа Больцмана, $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К; A_0 и P_∞ – параметры, определенные экспериментально для системы эфир целлюлозы – растворитель, $A_0 = (3.35 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$ г·см²·с⁻² × град⁻¹·моль^{-1/3}, $P_\infty = 5.11$ [8, 10].

В формуле (2) используются гидродинамические постоянные Φ_∞ и A_0 , в формуле (3) – диффузионная постоянная P_∞ . Следовательно, используя одни и те же данные вискозиметрии, формула (2) позволяет определить параметр равновесной жесткости A_η и гидродинамический диаметр d_η цепи макромолекулы ДАЦ в процессе ламинарного течения в капилляре при сравнительно малом напряжении сдвига, а формула (3) – длину сегмента Куна A_D и диаметр червеобразной цепи d_D молекулы ДАЦ, соответствующие параметрам, определяемым по диффузионным характеристикам [8].

Согласно формулам (2) и (3) по полученным экспериментальным данным строили зависимость $(M^2 / [\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$ для интервала температур 25–65°C. Эта зависимость оказалась линейной (рис. 3) во всей области молекулярных масс исследуемых в работе фракций ДАЦ, что свидетельству-

ет о правомерности применимости теории поступательного трения червеобразных цепей для определения сегмента Куна A и диаметра цепи d молекул уксусно-кислого эфира целлюлозы. По наклону прямых $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$ с использованием соотношений (2) и (3) находили длину сегмента Куна A_η и A_D соответственно. По отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат, определяли диаметр цепи d_η и d_D . Полученные данные представлены в табл. 4. Значения A_i и d_i , определенные для ДАЦ, близки к соответствующим величинам, полученным для других простых и сложных эфиров целлюлозы [4, 5, 8–10].

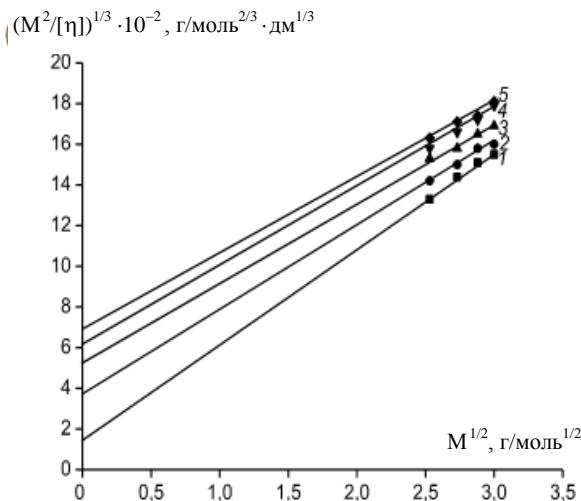


Рис. 3. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ для фракций ДАЦ в ДМСО при температурах $T = 25$ (1), 35 (2), 45 (3), 55 (4) и 65°C (5)

Таблица 4

Гидродинамические параметры макромолекул ДАЦ в ДМСО

$T, ^\circ\text{C}$	$A_\eta, \text{\AA}$	$d_\eta, \text{\AA}$	$A_D, \text{\AA}$	$d_D, \text{\AA}$	σ_η	σ_D	$(\bar{h}^2)^{0.5}, \text{\AA}$	σ
25	105	19	138	26	3.0	3.5	415	3.9
35	116	12	153	16	3.3	3.7	436	3.7
45	127	6	167	8	3.4	3.9	456	3.6
55	134	4	176	5	3.5	4.0	467	3.5
65	153	2	215	3	3.7	4.4	500	3.3

Величины сегмента Куна A_i (A_η , A_D) и диаметра цепи d_i (d_η , d_D) использовали для расчета параметров макромолекулярного

клубка: степени заторможенности внутримолекулярного вращения σ_i (σ_η и σ_D), среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2)^{0.5}$ и степени свернутости макромолекулы σ по формулам (4)–(6):

$$\sigma_i = (A_i/A_f)^{1/3}, \quad (4)$$

$$(\bar{h}^2)^{0.5} = (5.15 \cdot 10^{-8} AN)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{5.15 \cdot 10^8}{(\bar{h}^2)^{0.5}} N, \quad (6)$$

где A_i – длина сегмента Куна (A_η или A_D); A_f – сегмент Куна в θ -условиях, $A_f \approx 11 \cdot 10^{-8}$ см [8]; N – степень полимеризации полимера. Полученные величины приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, макромолекулы ДАЦ в растворе ДМСО характеризуются большими величинами сегмента Куна. (Высокие значения ($> 100 \text{ \AA}$) A наблюдаются также для молекул уксусно-кислых эфиров целлюлозы в таких растворителях, как этилацетат [4], метиленхлорид (традиционно применяемый для растворения ацетатов целлюлозы при технологической переработке) [9], уксусная кислота [11], нитрометан (в котором ацетаты целлюлозы образуют ЖК-фазу [12]) и др.) С повышением температуры длина сегмента Куна увеличивается. С ростом температуры происходит также увеличение среднеквадратичного расстояния между концами цепи и степени заторможенности вращения при уменьшении диаметра и степени свернутости макромолекулы (см. табл. 4).

Следует отметить, что найденные значения степени заторможенности внутримолекулярного вращения σ_i (см. табл. 4) макромолекулярного клубка ДАЦ значительно превосходят не только величины σ_i , характерные для типичных гибкоцепных полимеров, но и значения σ_i для многих гребнеобразных молекул. Известно, что гибкость молекулярной цепи целлюлозы и ее производных определяется возможностью более или менее заторможенного вращения глюкозидных циклов вокруг двух мостичных связей OC_1 и OC_4 между соседними звеньями цепи. Высокие значения σ_i показывают, что взаимодействие боковых групп макромолекулы,



препятствующее вращению вокруг валентных связей основной цепи, не сводится к обычным стерическим помехам, как в случае большинства гибкоцепных полимеров. В этих взаимодействиях существенную роль играют, очевидно, внутри- и межмолекулярные водородные связи, в значительной мере «зациклизовывающие» молекулярную цепь и придающие ее структуре более или менее «лестничный» характер (спиральную конформацию) [8]. Этот вывод подтверждается также и большими отрицательными температурными коэффициентами молекулярных размеров и характеристической вязкости (см. табл. 2). Повышение температуры приводит, вероятно, к разрыву межмолекулярных Н-связей при сохранении внутримолекулярных, увеличивая потенциалы, тормозящие внутреннее вращение в полиглюкозидной цепи. Это приводит к повышению жесткости и вытягиванию макроцепей ДАЦ в присутствии ДМСО с повышением температуры.

Сказанное подтверждается и методом молекулярного моделирования структуры уксусно-кислого эфира в растворе ДМСО. Например, в работе [13] показано, что внутримолекулярные контакты в системе *предельно ацетилированный триацетат целлюлозы – ДМСО* осуществляются посредством мостиковых связей, когда молекулы растворителя соединяют ацетатные группы соседних мономерных звеньев, стабилизируя тем самым жесткую спиральную конформацию цепи. При этом имеет место ограничение конформационной подвижности макромолекулы в целом и ацетатных групп в частности. Реализация высокой жесткости цепи ДАЦ благоприятствует образованию ЖК-упорядоченности полимера в растворе ДМСО, что согласуется с ранее высказанным нами предположением о возможности формирования в системе *ацетат целлюлозы – ДМСО* лиotropicной ЖК-фазы [6, 7].

Таким образом, проведенные вискозиметрические исследования позволяют сделать следующие выводы. ДМСО является хорошим растворителем ДАЦ, термодинамическое качество растворителя улучшается с увеличением температуры. ДАЦ в растворе

ДМСО проявляет свойства жесткоцепного полимера с умеренной жесткостью цепи, с повышением температуры жесткость макромолекулы возрастает.

Библиографический список

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1995. 736 с.
2. Дымарчук Н.П., Корнилова Н.В., Талмуд С.А. Молекулярный вес ацетатов целлюлозы и их фракций // Тр. ЛТИЦБП. Л.: Изд-во ЛТИЦБП, 1964. Вып.12. С.144–149.
3. Мурата И. Определение содержания связанный уксусной кислоты химическим методом // Сенны Гаккайси. 1957. Т.13, №7. С.16–18.
4. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и ее производных // Химия древесины. 1985. №3. С.9–27.
5. Maeda H., Kawada H., Kawai T. Crystallization of cellulose from dilute solutions // Makromolek. Chem.. 1970. Bd.131, №3146. S.169–184.
6. Шиповская А.Б., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. Фазовое состояние триацетата целлюлозы в диметилсульфоксиде в условиях сдвиговой деформации // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийск. гос. техн. ун-та, 2005. Т.2, вып.ХII. С.359–362.
7. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. Новое о самопроизвольном удлинении ацетатных волокон // Высокомолек. соед. 2007. Т.49А, №11. С.1959–1968.
8. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 380 с.
9. Рыскина И.И., Лозгачева В.П., Похваленский Е.Д., Аверьянова В.М. Оценка качества растворителя в системе триацетат целлюлозы – метиленхлорид по вискозиметрическим данным // Высокомолек. соед. 1976. Т.18А, №11. С.2500–2505.
10. Погодина Н.В., Поживилко К.С., Евлампиева Н.П. и др. Гидродинамические и электрооптические свойства и молекулярные характеристики нитрата целлюлозы в растворах // Высокомолек. соед. 1981. Т.23А, №6. С.1252–1260.
11. Лозгачева В.П., Панина Н.И., Аверьянова В.М. Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул ацетатов целлюлозы в различных растворителях // Высокомолек. соед. 1980. Т.11Б, №11. С.868–871.
12. Шиповская А.Б., Шмаков С.Л., Тимофеева Г.Н. Фазовые процессы и энергетика самопроизвольного изменения размеров ацетатных волокон в парах нитрометана // Высокомолек. соед. 2006. Т.48А, №5. С.801–814.
13. Isseki Yu., Kazuyoshi U., Haruo N. Molecular modeling of the solvent structuring of DMSO around cellulose triacetate // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. Vol.76, №3. P.529–539.