

Materiale cu proprietăți speciale pe bază de polibetaine

SILVIA VASILIU^{1*}, VIOLETA NEAGU¹, MARCEL POPA², CORNELIA LUCA¹

¹Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Aleea Grigore Ghica Vodă, Nr. 41A, 700827, Iași, România

²Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Facultatea de Inginerie Chimică, Bdul. D. Mangeron, 700050, Nr. 71A, Iași, România

Poly(betaine)s based on poly(N-vinylimidazole) (PNVI) and poly(4-vinylpyridine) (P4VP), namely poly(carboxybetaine)s with one (PNVIB-1 and P4VPB-1) and two (PNVIB-2 and P4VPB-2) methylene groups between the opposite charges were prepared. Poly(betaine)s represent high dipolar materials with wide spectrum of unique and specific properties. Some of such properties are shown in this paper. Thus, the PNVIB-1 and P4VPB-1 are insoluble in water but the addition of salts promotes their solubility, whereas PNVIB-2 and P4VPB-2 are soluble both water and aqueous solution of salts as well as in methanol. Also, for all the polybetaines one of the most interesting properties in solid state is the formation of homogeneous blends with some inorganic salts in equimolecular amounts, they being a new type of organic-inorganic hybrid materials.

Keywords: poly(carboxybetaine)s, anti-polyelectrolyte behaviour, poly(zwitterions), organic-inorganic hybrids

Polibetainele sunt polimeri zwitterionici în care fiecare pereche anion:cation despărțită printr-un lanț alchil este localizată în aceeași unitate monomeră și în care grupa cationică este una *oniu* fără atomi de hidrogen. În mod obișnuit această grupă este cea cuaternară de amoniu. O analiză atentă a datelor de literatură arată că, în general, polibetainele sunt obținute pe două căi: (a) betainizarea unui monomer acrilic sau vinilic care conține o grupă aminică terțiară, urmată de (co)polimerizarea monomerului betainic [1,2]; (b) betainizarea unui polimer care conține grupe aminice terțiare, numit precursor, prin reacții polimer-analoage corespunzătoare [3,4]. Se poate afirma că, betainizarea este bazată pe reacția de alchilare a aminelor terțiare dar cu agenți de alchilare cu structuri speciale (esteri sau săruri ale acizilor halogenalchilen carboxilici, propansultona, butansultona, acizi carboxilici α , β -nesaturați). În funcție de natura grupei anionice polibetainele pot fi: poli(carboxibetaine), poli(sulfobetaine) și poli(fosfobetaine).

Poli(betainele) reprezintă materiale polimere cu proprietăți unice atât în soluție cât și în stare solidă. Una dintre aceste proprietăți o constituie comportarea de antipolielectrolit ce se caracterizează prin: insolubilitate în apă pură, solubilitatea acestor polibetaine fiind îmbunătățită prin adăugarea de săruri, și prin creșterea vâscozității reduse odată cu creșterea concentrației de sare [5-7]. Această comportare a polibetainelor le diferențiază de polielectroliti care sunt polimeri solubili în apă sau alți solvenți polari și pentru care la adaosul de săruri se observă o scădere a vâscozității reduse odată cu creșterea cantității de sare. Structura dipolară a polibetainelor permite interacțiuni dipol-dipol între și în interiorul lanțurilor polimere. În timp ce interacțiunile din interiorul catenei pot duce la colapsarea lanțurilor polimerice, cele dintre lanțuri conduc la formarea rețelelor reticulate ionic, insolubilizarea polibetainelor putând fi determinată de ambele tipuri de interacțiuni. Adăugarea sărurilor duce la pătrunderea ionilor mici în interiorul ghemului macromolecular colapsat sau în rețeaua reticulată ionic și la distrugerea interacțiunilor formate inter- și intracatenar. De asemenea, sărurile pot distruge și interacțiunile de tip sare internă existente în aceeași unitate structurală a polimerului. Solubilitatea polibetainelor în soluții ale diferitelor săruri poate fi cuantificată printr-o mărime notată

CSC și care reprezintă concentrația critică de sare necesară pentru a cauza dizolvarea polimerului. Factorii care determină solubilitatea și insolubilitatea în apă a polibetainelor sunt: natura chimică a grupelor ionice, distanța (lungimea spacer-ului) dintre grupele anionice și cele cationice și natura chimică a substituenților de la atomul de azot cuaternar.

Pentru toate tipurile de polibetaine, cea mai interesantă proprietate în stare solidă și care le diferențiază de polielectroliti este formarea de amestecuri omogene cu cantități echimoleculare a unor săruri anorganice.

Lucrarea de față caută să aducă contribuții atât la studiul proprietăților în soluție cât și în stare solidă a poli(carboxibetainelor) ce au ca precursori doi polielectroliti sintetici: poli(N-vinylimidazol) (PNVI) și poli(4-vinilpiridina) (P4VP).

Partea experimentală

Materiale

4-vinilpiridina (4-VP), N-vinylimidazolul și acidul acrilic s-au purificat prin distilare la vid sub presiune de 3mm Hg. Monocloracetatul de sodiu (ClAcNa) p.a., azoizobutironitrilul (AIBN) și metanolul au fost procurări de la Fluka Chemical Company.

a. Prepararea poli(N-vinylimidazolului) și a poli(4-vinilpiridinei)

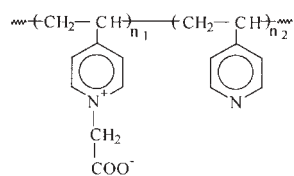
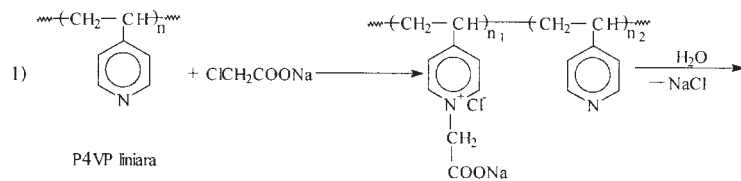
Poli(N-vinylimidazolul) a fost obținut prin tehnica polimerizării radicalice precipitante a N-vinylimidazolului în benzen, sub atmosferă de azot, la 60°C, folosind ca inițiator AIBN, timp de 48 h. Polimerul rezultat a separat din mediul de reacție sub forma unui precipitat alb care la final s-a filtrat și spălat de mai multe ori cu benzen și apoi cu acetonă. După uscare la vid PNVI a fost supus dializei cu apă distilată și apoi liofilizat.

Poli(4-vinilpiridina) (P4VP) a fost obținută prin polimerizarea radicalică în soluție a 4-VP în etanol sub azot la 60°C, folosind ca inițiator AIBN timp de 72 h [8]. Separarea polimerului din soluție s-a făcut prin precipitarea soluției etanolice în eter etilic. Purificarea s-a făcut prin operațiile de dizolvare-precipitare în etanol-eter etilic ca pereche solvent-nesolvent, operație care s-a repetat de trei ori. Polimerul sub formă cauciucosă a fost uscat la vid pe P_2O_5 , la temperatura camerei putând fi mojarat. În final el a fost sub forma unei pulberi de culoare galben deschis.

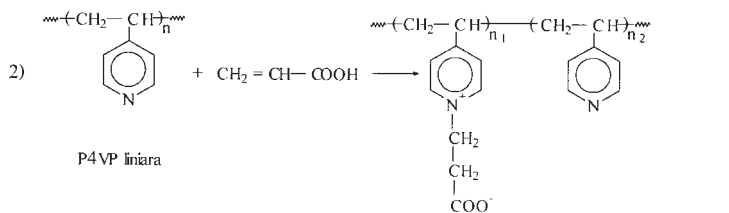
* email: msilvia@icmpp.ro

b. Obținerea poli(carboxibetainelor)

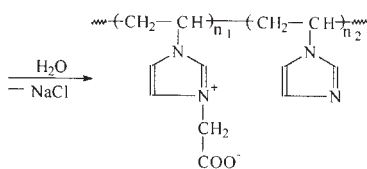
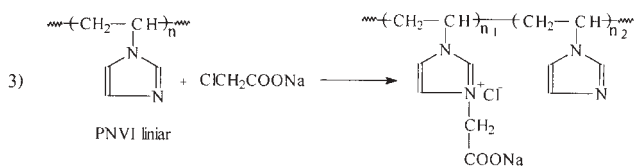
Reacțiile de obținere a poli(carboxibetainelor) au avut loc într-un balon cu două găuri prevăzută cu refrigerent și sistem de agitare. Polimerii de plecare au fost dizolvați în apă (PNVI) sau într-un amestec apă:metanol (1:1, v/v, P4VP) la care s-a adăugat apoi ClAcNa pentru obținerea PNVI-1 și P4VPB-1 sau acid acrilic (astfel încât raportul molar unitate structurală: acid acrilic să fie de 1:1,2) pentru obținerea PNVI-2 și P4VPB-2. Temperatura și durata de reacție au fost de 60°C și respectiv 48 h. Soluțiile polibetainelor rezultate prin reacțiile de cuaternizare au fost supuse dializei cu apă distilată, apoi au fost concentrate și liofilizate, iar în final polimerii au fost uscați în vacuum pe P₂O₅. PNVI-1 și PNVI-2 se prezintă sub formă de pulberi alb-gălbui, iar P4VPB-1 și P4VPB-2 sub formă de pulberi de culoare verde închis.



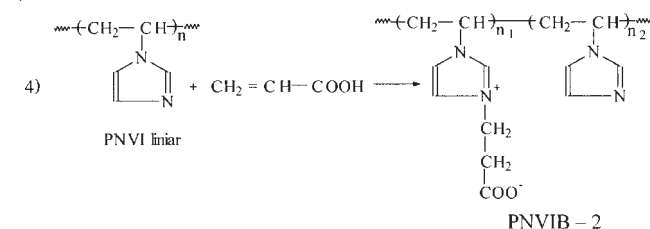
P4VPB-1 unde: $n = n_1 + n_2$, $n_1 = 95\%$ (grad de transformare procentual)



P4VPB-2 unde: $n = n_1 + n_2$
 $n_1 = 96\%$



PNVI-1 unde: $n = n_1 + n_2$
 $n_1 = 96\%$



unde: $n = n_1 + n_2$
 $n_1 = 94\%$

c. Obținerea de amestecuri polibetaine:săruri anorganice

Amestecurile au fost realizate printr-o mojarare eficientă a cantităților echimoleculare dintre o poli(carboxibetaină) și o sare anorganică (NiCl₂, CaCl₂, CdCl₂).

Caracterizarea polimerilor obținuți

Spectrele FT IR ale poli(carboxibetainelor) au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru DIGILAB Scimitar Series USA, rezoluție 4cm⁻¹, prin tehnica pastilării cu KBr. Comportarea vâscozometrică a poli(carboxibetainelor) a fost determinată în apă și în soluții apoase de diferite săruri, la temperatura de 25°C, cu ajutorul unui vâscozimetru Ubbelohde cu diluție internă cu capilară OA. Timpul de scurgere al solvenților este sub 200 s, deci pentru determinarea vâscozității reduse nu a fost necesar să se facă corecții cinetice.

Schema 1. Reacții de obținere a poli(carboxibetainelor)

Spectrele de difracție de raze X ale poli(carboxibetainelor) pe bază de P4VP și ale amestecurilor lor cu sărurile anorganice s-au înregistrat cu ajutorul unui difractometru DRON 2.0.

Rezultate și discuții

Reacțiile utilizate în acest studiu pentru obținerea poli(carboxibetainelor) sunt prezentate în schema 1.

Din analiza schemei 1 se pot menționa următoarele:

- poli(carboxibetainele) au fost obținute prin intermediul reacțiilor chimice pe polimeri și nu prin polimerizarea unor monomeri carboxibetainici, agenții de betainizare fiind monocloracetatul de Na și acidul acrilic. Din punct de vedere al mecanismului reacției cu monocloracetatul de sodiu este o substituție nucleofilă pe când cea cu acidul acrilic este o adiție nucleofilă;

- așa cum reiese din valorile n_1 în cazul poli(carboxibetainelor), gradele de transformare în reacțiile pe polimeri prezintă valori foarte ridicate. Stabilirea gradului de transformare (n_2) a fost realizată într-un studiu anterior cu ajutorul spectroscopiei RMN- ^1H [9];

- eliminarea NaCl din compușii obținuți prin intermediul reacțiilor 1 și 3 a fost totală, fapt dovedit prin absența clorului din produșii de reacție.

Pentru a aduce argumente suplimentare în ceea ce privește structurile poli(carboxibetainelor), în figurile 1 și 2 sunt prezentate spectrele FT IR ale acestora și a precursorilor lor. În spectrele poli(carboxibetainelor) se observă apariția benzilor de absorbție în intervalul 1590-1641 cm^{-1} caracteristică grupelor COO, în funcție de lungimea distanței dintre grupa anionică și cea cationică.

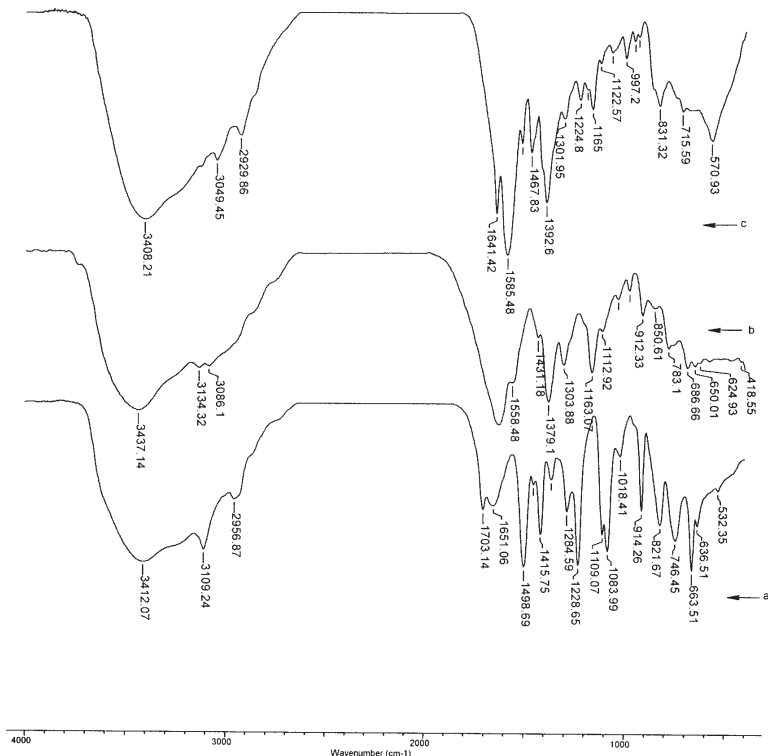


Fig. 1. Spectrele FT IR pentru :
(a) PNVI;
(b) PNVI-1 și (c) PNVI-2

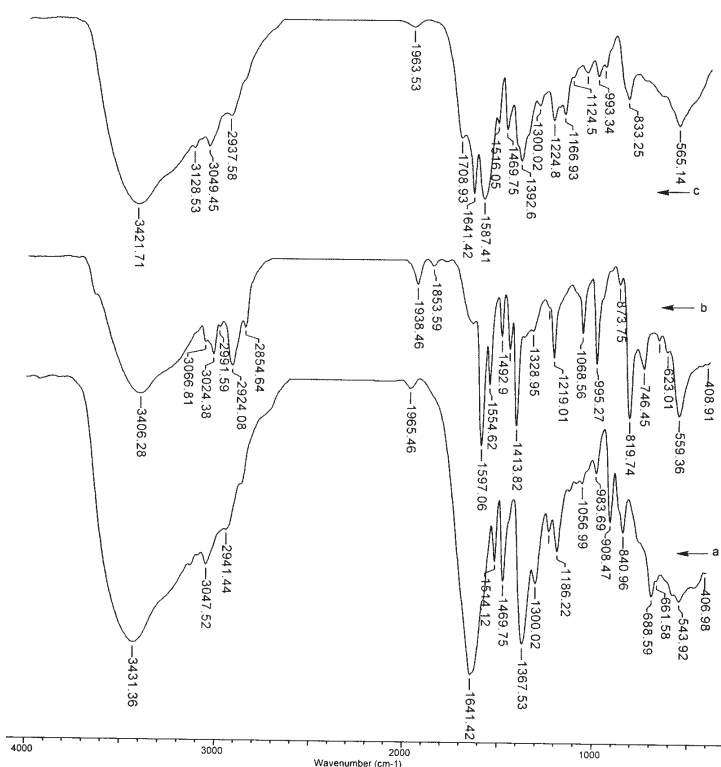
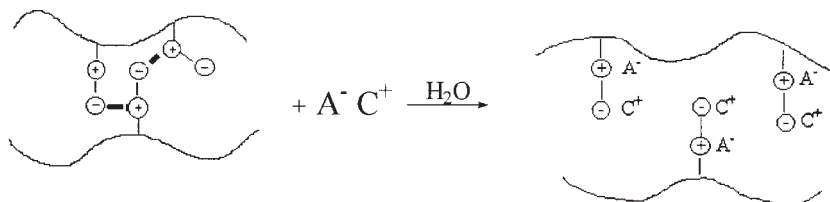


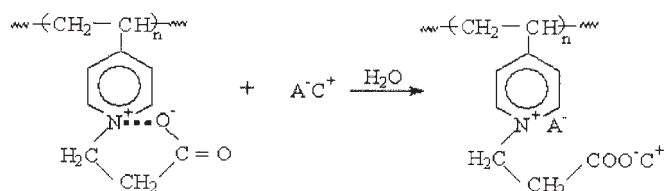
Fig. 2. Spectrele FT IR pentru : (a) P4VPB-1; (b) P4VP și (c) P4VPB-2



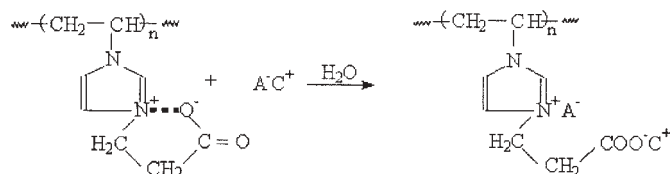
P4VPB – 1 și PNIVB – 1 cu rețea tridimensională ionică insolubilă în apă

Soluție de săruri

Distruge rețea tridimensională și solubilizarea ei în apă dată de reținerea sărurilor de către grupa zwitterionică



structura de sare internă a unităților din P4VPB – 2



structura de sare internă a unităților din PNIVB – 2

Dintre cele 4 poli(carboxibetaine), cele cu o grupă metilen între atomul de azot cuaternar și grupa carboxilat, adică PNIVB-1 și P4VPB-1 sunt insolubile în apă, dar se solvă în apă la adaos de săruri. Spre deosebire de acestea, cele cu două grupe metilen între N⁺ și grupa carboxilat, adică PNIVB-2 și P4VPB-2 sunt solubile în apă cu și fără adaos de săruri. Este de menționat faptul că sărurile se referă numai la cele ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase. În soluțiile apoase ale sărurilor metalelor tranzitionale, într-o primă fază are loc solvirea acestor poli(carboxibetaine) dar după scurt timp se poate observa o precipitare a polimerilor. Explicația fenomenelor de solvire în prezența sărurilor este următoarea: polimerii zwitterionici din care fac parte poli(carboxibetainele) nu posedă contraioni care să neutralizeze sarcinile de pe catena macromoleculară, ca în cazul polielectrolitilor, ci

Schema 2. Ilustrarea schematică a fenomenelor care explică solubilitatea în apă a poli(carboxibetainelor) sintetizate

neutralizarea se face între grupa cuaternară de amoniu încărcată pozitiv și grupa carboxilat încărcată negativ, ambele fiind legate covalent la catena macromoleculară. În cazul PNIVB-1 și P4VPB-1 neutralizările sunt în majoritate intercatenare ceea ce determină apariția unei rețele tridimensionale ionice care duce deci la insolubilizarea lor în apă. Sărurile adăugate pătrund în această rețea și ionii lor neutralizează sarcinile determinând distrugerea rețelei tridimensionale, inducând astfel solubilitatea polimerului. În cazul P4VPB-2 și PNIVB-2 neutralizările între N⁺ și COO⁻ se pot face predominant în cadrul aceleiași unități structurale, deoarece duce la apariția unui ciclu de sare internă de 5 membri cu stabilitate termodinamică, existând astfel posibilitatea ca aceste structuri să fie solubile în apă (schema 2).

Determinările viscozimetrice pentru cele două poli(carboxibetaine) cu o grupă metilen între N⁺ și COO⁻, adică PNIVB-1 și P4VPB-1 au fost realizate numai în soluții de săruri deoarece ele nu sunt solubile în apă, rezultatele fiind prezentate în tabelele 1 și 2.

Tablul 1
VARIABILITATEA VÂSCOZITĂȚII REDUSE (η_{sp}/c) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE SARE PENTRU PNIVB-1

Cod probă	Concentrația de sare (c_{sare})	Vâscozitatea redusă (η_{sp}/c)				
		NaCl	LiCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
PNIVB-1	0,005M	-	-	-	0,5710	-
	0,01M	-	-	-	0,6659	0,4244
	0,05M	0,6087	0,5925	0,4690	0,6941	0,6895
	0,1M	0,6920	0,6473	0,5251	0,7169	0,7717
	0,5M	0,8232	0,7700	0,6653	0,7441	0,8431
	0,75M	0,8251	0,7850	0,6810	0,7512	0,8450
	1M	0,8488	0,8006	0,7283	0,7649	0,8460
	1,5M	0,8627	0,8197	0,7677	-	0,8510
	2,0M	0,8644	0,8264	0,7857	-	0,8527

Concentrația polimerului a fost de 1g/dl.

Tabelul 2VARIABILIA VÂSCOZITĂȚII REDUSE (η_{sp}/c) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DE SARE PENTRU P4VPB-1

Cod probă	Concentrația de sare (c_{sare})	Vâscozitatea redusă (η_{sp}/c)		
		NaCl	CaCl ₂	CH ₃ COONa
P4VPB-1	0,01M	0,1603	0,1576	0,1591
	0,05M	0,1834	0,1807	0,1691
	0,1M	0,1946	0,1927	0,1731
	0,4M	0,2261	0,2114	0,1910
	0,6M	0,2422	0,2193	0,1965
	1M	0,2424	0,2309	0,2040

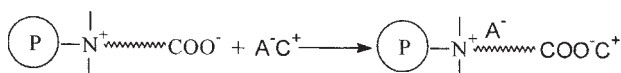
Concentrația polimerului a fost de 1g/dl.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 1 și 2 se pot face următoarele observații:

- cei doi polimeri au comportare vâscozimetrie contrară celei de polielectrolit, adică scăderea vâscozității reduse odată cu creșterea concentrației de sare [10-12], ei având comportare tipică de antipolielectrolit;

- comportarea de antipolielectrolit este mai vizibilă la PNVI-1 deoarece această poli(carboxibetaină) este obținută de la un precursor cu masă moleculară medie vâscozimetrie (M_v) mai mare. Astfel, PNVI a avut $M_v = 305.000$ g/mol, pe când P4VP de numai 56.000 g/mol.

- este cunoscut faptul că, grupele zwitterionice pot lega concomitent anionul și cationul unei sări conform schemei 3.



Schema 3. Legarea concomitentă a anionului și a cationului unei sări la grupele zwitterionice ale polibetainelor

Prin acest mecanism vom discuta în continuare rezultatele comportării vâscozimetrie a poli(carboxibetainelor).

- dacă se face referire la sărurile cu același anion (Cl) dar cu cationi diferiți (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺) se observă că, vâscozitățile reduse sunt mai mici în cazul cationului divalent. Acest aspect se datorează, pe de o parte legării cationului Ca²⁺ la două grupe COO⁻, iar pe de altă parte faptului că o moleculă de la CaCl₂ aduce un aport de doi anioni de Cl care pot neutraliza mai bine N⁺, ducând la colapsarea ghemurilor macromoleculare, deci la un volum hidrodinamic mai mic și la valori mai mici ale η_{sp}/c ;

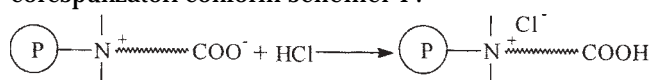
- anionul divalent SO₄²⁻ nu are același efect, adică de scădere mai pronunțată a valorilor η_{sp}/c , ca în cazul cationului divalent Ca²⁺;

- o comparație între NaCl și NaNO₃ (tabelul 1) precum și între NaCl și CH₃COONa (tabelul 2) arată valori mai mari pentru η_{sp}/c determinate în NaNO₃, în special în domeniul mai mic de concentrații și valori mai mici pentru η_{sp}/c determinate în CH₃COONa. Aceste valori sunt în concordanță cu ordinea de selectivitate a grupelor cuaternare de amoniu față de anioni [13]. Deoarece NO₃⁻ este legat mai puternic de N⁺ decât Cl⁻, sarcina poli(carboxibetainei) va rămâne parțial negativă fiind dată de grupele COO⁻ care măresc volumul hidrodinamic și deci valorile η_{sp}/c . Un fenomen asemănător are loc și în cazul al doilea datorită faptului că anionul Cl⁻ este legat mai puternic de N⁺ decât anionul CH₃COO⁻.

Comportările vâscozimetrie ale poli(carboxibetainelor) cu două grupe metilen între N⁺ și COO⁻ sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

În cazul PNVI-2 și P4VPB-2 valorile vâscozităților reduse nu sunt influențate de schimbarea concentrației polimerului. Aceasta este o comportare tipică pentru polimerii care se află în soluții ca suspensii de "sfere rigide" [14].

Este cunoscut faptul că, poli(carboxibetainele) în special, în prezența acizilor trec în polielectrolitii cationici corespunzători conform schemei 4.



Schema 4. Reprezentarea schematică a transformării poli(carboxibetainelor) în polielectrolitii cationici corespunzători

Tabelul 3VARIABILIA VÂSCOZITĂȚII REDUSE (η_{sp}/c) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DE POLIMER PENTRU PNVI-2

Cod probă	Concentrația soluției de polimer (g/dl)	Vâscozitatea redusă (η_{sp}/c)		
		Apă distilată	NaCl 0,5M	CaCl ₂ 0,5M
PNVI-2	0,10	0,8492	0,8266	0,6721
	0,14	0,8476	0,8268	0,6723
	0,23	0,8451	0,8277	0,6726
	0,31	0,8420	0,8270	0,6725
	0,47	0,8353	0,8275	0,6724
	0,64	0,8352	0,8277	0,6723
	1,00	0,8333	0,8281	0,6721

Tabelul 4

VARIAȚIA VÂSCOZITĂȚII REDUSE (η_{sp}/c) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DE POLIMER PENTRU P4VPB-2

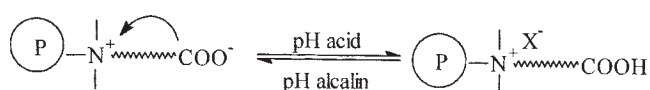
Cod probă	Concentrația soluției de polimer (g/dl)	Vâscozitatea redusă (η_{sp}/c)		
		Apă distilată	NaCl 0,5M	CaCl ₂ 0,5M
P4VPB-2	0,10	0.2973	0.2954	0.2643
	0,14	0.3020	0.2954	0.2645
	0,23	0.3020	0.2954	0.2648
	0,31	0.3020	0.3067	0.2650
	0,47	0.3032	0.3100	0,2656
	0,64	0.3044	0.3150	0.2677
	1,00	0.3139	0,3157	0.2745

Această proprietate a fost pusă în evidență pentru cele două poli(carboxibetaine) cu două grupe metilen între N⁺ și COO⁻ prin tratarea acestor poli(carboxibetaine) cu HCl de concentrație 2N.

S-a constatat că polymerul cationic (PNVIQ) obținut prin tratarea a PNVI-2 cu HCl are o comportare vâscozometrică de polielectrolit cu valori mult mai mari ale vâscozităților reduse comparativ cu poli(carboxibetaina) de plecare [15].

De asemenea, s-a observat un comportament vâscozometric foarte interesant al PNVIQ în soluția de NaHCO₃ și anume: în domeniul de concentrație al acestei sări de 0,1-1M polymerul are comportare de polymer zwitterionic, adică o dependență liniară a vâscozității reduse de concentrația de sare ceea ce confirmă transformarea polielectrolitului cationic în poli(carboxibetaina) corespunzătoare.

Aceste constatări duc la concluzia că PNVI-2 și P4VPB-2 sunt materiale polimerice cu răspuns la schimbările pH-ului soluției, răspuns care poate fi reprezentat schematic prin schema 5.



Schema 5. Reprezentarea schematică a răspunsului dat de poli(carboxibetaine) la schimbările de pH

Interesant este că și în stare solidă poli(carboxibetainele) pot reține concomitent anionul și cationul unei sări ceea ce determină obținerea de amestecuri omogene atunci când sunt combinate în cantități echimoleculare cu unele săruri (fig. 3-5).

Analiza prin raze X a poli(carboxibetainelor) pe bază de P4VP, adică P4VPB-1 și P4VPB-2 arată că ambii polimeri în stare solidă prezintă numai un halou la aproximativ $2\theta = 25^\circ$ în domeniul unghiurilor mari, demonstrând faptul că poli(carboxibetainele) respective nu sunt cristaline. De asemenea, difractogramele de raze X arată că cele două polibetaine nu formează amestecuri omogene când sunt combinate în cantități echimoleculare cu NaCl, fapt demonstrat de prezența picurilor reziduale ale NaCl în amestecurile celor două poli(carboxibetaine) cu NaCl (fig. 3).

În cazul CaCl₂, situația este diferită în comparație cu NaCl și anume din figura 4 se observă că în difractograma amestecului P4VPB-2 + CaCl₂ picurile reziduale ale sării dispar sau se atenuează. Cu totul alta este situația în cazul

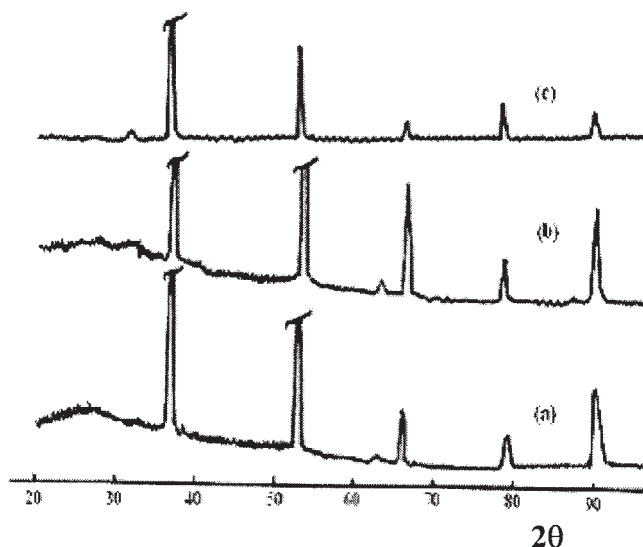


Fig. 3. Difractogramele de raze X pentru : (a) P4VPBL-2 + NaCl; (b) P4VPBL-1 + NaCl; (c) NaCl.

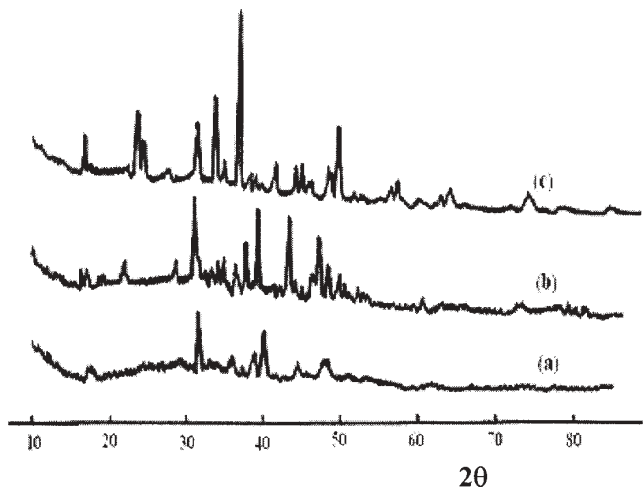


Fig. 4. Difractogramele de raze X pentru : (a) P4VPBL-2 + CaCl₂; (b) P4VPBL-1 + CaCl₂; (c) CaCl₂.

amestecurilor cu CdCl₂ (fig. 5) pentru care difractogramele de raze X ale probelor P4VPB-1 + CdCl₂ și P4VPB-2 + CdCl₂ nu prezintă picuri reziduale pentru această sare, deci se formează amestecuri omogene între cele două polibetaine și CdCl₂. Amestecurile omogene, în stare solidă obținute de la polibetaine și săruri mic moleculare sunt o clasă de materiale polimerice relativ noi denumite materiale hibride organice-anorganice [16] care pot fi utilizate drept catalizatori.

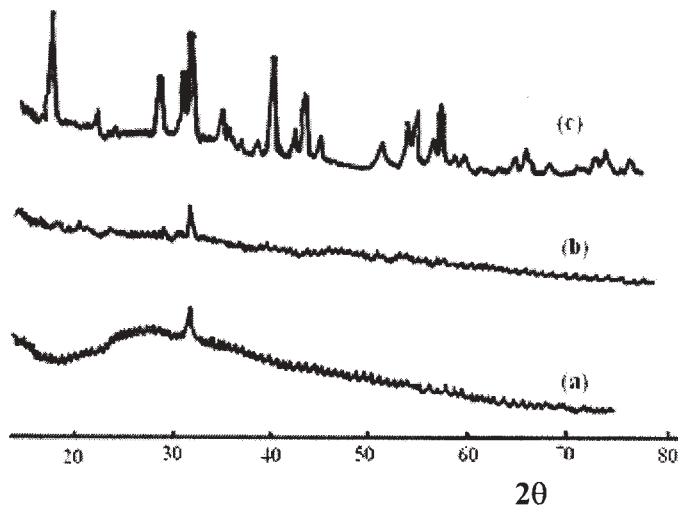


Fig. 5. Difractogramele de raze X pentru : (a) P4VPBL-2 + CdCl₂; (b) P4VPBL-1 + CdCl₂; (c) CdCl₂.

Concluzii

Poli(carboxibetainele) pot sta la baza obținerii de materiale polimerice cu proprietăți speciale. Solubilitatea poli(carboxibetainelor) depinde de numărul grupelor metilenice dintre grupa anionică și cea cationică, poli(carboxibetainele) fiind materiale sensibile la schimbările de pH ale mediului. În stare solidă poli(carboxibetainele) pe bază de P4VP pot forma amestecuri omogene cu unele săruri anorganice atunci

când sunt combinate în cantități echimoleculare, obținându-se astfel materiale hibride organice-anorganice ce pot fi utilizate drept catalizatori în diverse reacții.

Bibliografie

- HAMAIDE, T., GNAMBODOE, M. GUYOT, A., *Polymer*, **31**, 1990, p. 286
- WIELEMA, T.A., ENGERBERTS, J.B.F.N., *Eur. Polym. J.*, **26**, nr. 4, 1990, p. 415
- BARBOIU, V., STREBA, E., LUCA, C., RADU, I., GRIGORIU, G.E., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1998, p.1615
- WIELEMA, T.A., ENGERBERTS, J.B.F.N., *Eur. Polym. J.*, **26**, nr. 6, 1990, p. 639
- LOWE, A.B., McCORMICK, C.L., *Chem. Rev.*, **102**, 2002, p. 4177
- McCORMICK, C.L., SALAZAR L.C., *Polymer*, **33**, 1992, p. 4617
- McCORMICK, C.L., SALAZAR L.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1993, p. 1115
- KATCHALSKY, A., ROSENBEK, K., *J. Polym. Sci.*, **23**, 1957, p. 955
- BARBOIU, V., STREBA, E., LUCA, C., SIMIONESCU, C.I., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1995, p. 389
- MORAWETZ, H., *Macromolecules in solution*, Interscience, Publishers, New York, 1965, p.315
- OOSAWA, F., *Polyelectrolyte*, Marcel Dekker, New York, 1971
- ARMSTRONG, R.W., STRAUSS, U.P., *Polyelectrolytes in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, MARK H.F., GAYLARD N.G. (Eds), John Wiley and Sons, New York, 1970, p. 781
- HELFFERICH, F., *Ion Exchange*, Mc. GRAW Hill, New York, , 1962
- BERLINOVA, I.V., DIMITROV, I.V., KALINOVA, R.G., VLADIMIROV, N.G., *Polymer*, **41**, 2000, p. 831
- LUCA, C., MIHAILESCU, S., POPA, M., *Eur. Polym. J.*, **38**, 2002, p.1501
- BONTE, N., LASCHEWSKY, A., VERMYLEN, V., *Macromol. Symp.*, **117**, 1997, p. 195

Întrată în redacție: 2.07.2007