

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЭПОКСИАМИННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2011 г. Ю. Н. Смирнов, Т. А. Главина, А. И. Ефремова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*Поступила в редакцию 03.06.2010 г.
Принята в печать 31.08.2010 г.

Проанализированы результаты исследований молекулярной подвижности в эпоксиаминных сетчатых полимерах на сегментальном (α -процесс) и локальном (β -процесс) уровнях. Рассмотрено влияние на эти процессы внутрицепной жесткости, измеряемой с помощью добавок флексибилизаторов и межцепной жесткости, зависящей от степени межмолекулярного взаимодействия, регулируемой введением пластификаторов. Оба типа молекулярной подвижности в сетчатом полимере носят кооперативный характер, определяющий энергию диссипации соответствующего процесса релаксации. Изучен характер связи указанных процессов с упругими, прочностными и релаксационными свойствами эпоксиаминных сетчатых полимеров. Показано антибатное влияние молекулярной подвижности на релаксационные и диссипативные свойства сетчатых полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Современное машиностроение предъявляет к новым полимерным композиционным материалам (ПКМ) повышенные требования в отношении вибро- и трещиностойкости, ударпрочности и вязкости разрушения [1, 2]. Перечисленные свойства ПКМ связаны со способностью полимерной матрицы в ПКМ диссипировать энергию механической нагрузки [3–9]. Поэтому одной из основных задач при разработке новых ПКМ является целенаправленное модифицирование исходных связующих для достижения необходимых параметров упругих, прочностных и, особенно, релаксационных свойств [7–9].

Одновременно ПКМ должны обладать высокой теплостойкостью, что требует достижения достаточно больших значений температуры стеклования T_g полимерной матрицы [5]. Известно [10], что T_g как линейных, так и сетчатых полимеров [11] связана с молекулярной подвижностью крупномасштабного, сегментального типа (α -релаксационный процесс) и обусловлена действием двух факторов. Во-первых, внутрицепной жесткостью, определяющей степень внутрицепной кооперативности движения фрагментов полимерных цепей. Во-вторых, интенсивностью межмолекулярного взаимодействия с участием кулоновских, ван-дер-ваальсовых и водородных связей, определяющей степень межцепной кооперативности движения фрагментов полимерных цепей. При этом чем больше степень ко-

оперативности сегментального движения, тем больше эффективный размер его кинетической единицы, выше значения T_g и тем сильнее затруднена молекулярная подвижность в полимерной матрице [12]. В сетчатых полимерах внутрицепная жесткость зависит не только от химического (или молекулярного) уровня их структуры, существенно определяющего интенсивность колебательных мод движения. Важную роль играет также топологический уровень структуры, связанный с плотностью сшивки, функциональностью узлов и длиной межузельного расстояния, определяющий интенсивность вращательных и поступательных мод молекулярного движения. Эти характеристики топологического уровня сетчатой структуры существенно влияют как на величину T_g , так и на прочностные характеристики сетчатых полимеров [11].

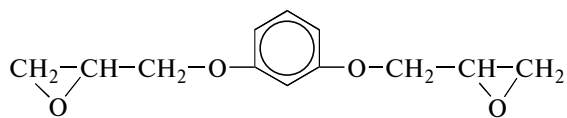
В настоящей работе была предпринята попытка дальнейшего исследования характера связи молекулярной подвижности с прочностными, упругими и релаксационными свойствами эпоксиансетчатых полимеров путем системного воздействия на внутрицепную и межцепную жесткость эпоксиаминных сетчатых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали эпоксиаминную композицию на основе индивидуальных, тщательно

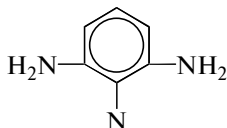
E-mail: usmirnov@icp.ac.ru (Смирнов Юрий Николаевич).

очищенных компонентов: диглицидилового эфира резорцина



ДГЭР

и 2,6-диаминопиридина

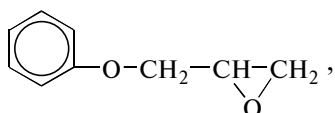


ДАП

Молекулярную подвижность регулировали с помощью двух факторов. На внутрицепную жесткость сетчатой полимерной матрицы влияли, варьируя содержание добавок моно- и бифункциональных флексибилизаторов, которые встраиваются в сетчатую структуру, тем самым воздействуя на ее топологические параметры [11, 13]. На межцепную жесткость или межмолекулярное взаимодействие влияли, изменяя содержание пластификатора, понижающего величину этого взаимодействия.

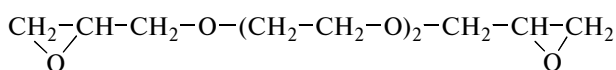
В качестве флексибилизаторов, уменьшающих внутрицепную жесткость эпоксиаминного сетчатого полимера, использовали:

монофункциональный фенилглицидиловый эфир



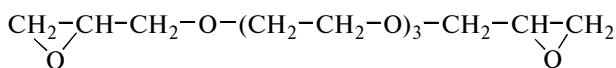
ФГЭ

бифункциональные диглицидиловый эфир диэтиленгликоля



ДЭГ-1

и диглицидиловый эфир триэтиленгликоля



ТЭГ-1

Пластификатором служил диэтиланилин (ДЭА).

Все указанные жидкие компоненты очищали вакуумной перегонкой над гидридом кальция, а кристаллический 2,6-диаминопиридин — двойной перекристаллизацией из метанола.

Отверждение модифицированных эпоксидных композиций, содержащих флексибилизатор и пластификатор, проводили по ступенчатому режиму, выбранному на основании calorиметрических исследований: 70°C — 16 ч, 120°C — 5 ч,

140°C — 6 ч; при этом степень превращения функциональных групп составляла ~96%.

Плотность образцов эпоксидного связующего находили методом гидростатического взвешивания. Температуру стеклования T_c или α -перехода определяли dilatометрическим способом на термоанализаторе УИП-70 [14]. Коэффициент K_1 , характеризующий долю флуктуационного свободного объема при T_c , рассчитывали согласно уравнению Симха—Бойера [15]

$$K_1 = (\alpha_1 - \alpha_2)T_c, \quad (1)$$

где α_1 — коэффициент термического расширения в стеклообразном состоянии, α_2 — в высокоэластическом. За изменением молекулярной подвижности сегментального типа следили также методом импульсной ЯМР-спектроскопии [16].

Молекулярную подвижность локального типа (β -переход) оценивали с помощью торсионного маятника [17]. Прочностные испытания на растяжение проводили на образцах в виде гантелей на разрывной машине марки 1231У-10. Поверхностную энергию разрушения γ , отождествляемую с вязкостью разрушения [3], определяли путем расщепления трапециевидных образцов с продольным пазом по методике, описанной в работах [18–20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для упрощенной оценки влияния различных факторов на прочностные характеристики сетчатых полимеров использовали известную формулу Гриффитса [18]

$$\sigma_{\text{бр}} = \sqrt{\frac{2E_p\gamma}{\pi l_{\text{кр}}}} \quad (2)$$

В этой формуле упругость характеризуется величиной модуля упругости E_p , диссипативный параметр представляется поверхностной энергией разрушения γ (отождествляемой с вязкостью разрушения [3]), размер критического дефекта $l_{\text{кр}}$ — структурный параметр материала. Таким образом, при создании высокопрочных связующих следует максимизировать значения параметров упругости E_p и вязкости разрушения γ , а также минимизировать размеры структурных дефектов как концентраторов напряжений.

Варьирование с помощью флексибилизаторов прочностных и α -релаксационных свойств эпоксиаминных сетчатых полимеров

Зависимости ряда физико-механических и физико-химических показателей материала от содержания ФГЭ приведены на рис. 1. Как видно, в области малых (до 10 мол. %) добавок значения физико-химических показателей T_c , K_1 и d^{20} быстро понижаются, значения разрывной проч-

ности σ_p практически не меняются, значения разрывной деформации ε_p проходят через небольшой максимум, а значения γ — через отчетливо выраженный максимум (рис. 1а, 1в, 1г). Результаты релаксационных исследований композиции с малым содержанием добавки методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии [21, 22] свидетельствуют о том, что в данной области добавок ФГЭ молекулярная подвижность сетчатого полимера заметно повышается (снижаются времена α -релаксации). Наблюдаются признаки роста релаксационной неоднородности. Спад поперечной намагниченности начинает описываться двумя временами спин-спиновой релаксации. Это указывает на то, что появляется вторая, более подвижная, кинетическая фаза протонов, принадлежащих топологически дефектной сетке.

Эффект возникновения начальных плато (или слабо выраженных максимумов) на зависимостях прочностных и деформационных свойств в области малых добавок флексибилизатора может быть обусловлен следующими обстоятельствами. Повышение сегментальной подвижности в присутствии флексибилизатора должно способствовать процессу релаксации остаточных внутренних напряжений. В пользу этого предположения свидетельствует снижение интенсивности свечения образцов в поляризованном свете. Очевидно, что ускорение α -релаксационного процесса должно способствовать упрочнению густосетчатого полимера. В то же время при введении флексибилизатора в эпоксиаминное связующее должны уменьшаться эффективный размер кинетической единицы сегментального движения и соответственно величина диссипируемой в ходе α -процесса энергии. Следовательно, уменьшение диссипативных свойств сетчатого связующего должно, наоборот, уменьшать прочностные характеристики. В результате наложения указанных тенденций наблюдается компенсационный эффект в виде начальных плато (или слабо выраженных максимумов) на зависимостях σ_p и ε_p от содержания флексибилизатора.

Отчетливый максимум значений γ в области небольших добавок флексибилизатора (рис. 1г), по-видимому, свидетельствует о более высокой структурной и релаксационной чувствительности процессов разрушения и деформирования, локализованных в устье раскрывающейся трещины, по сравнению с процессами деформирования и разрушения на макроуровне. Очевидно, что его появление также вызвано конкуренцией релаксационного и диссипативного факторов в области небольших добавок флексибилизатора.

Таким образом, для повышения прочностных характеристик эпоксидной матрицы необходима оптимальная топологическая структурная микро-неоднородность, при которой дефектные участки

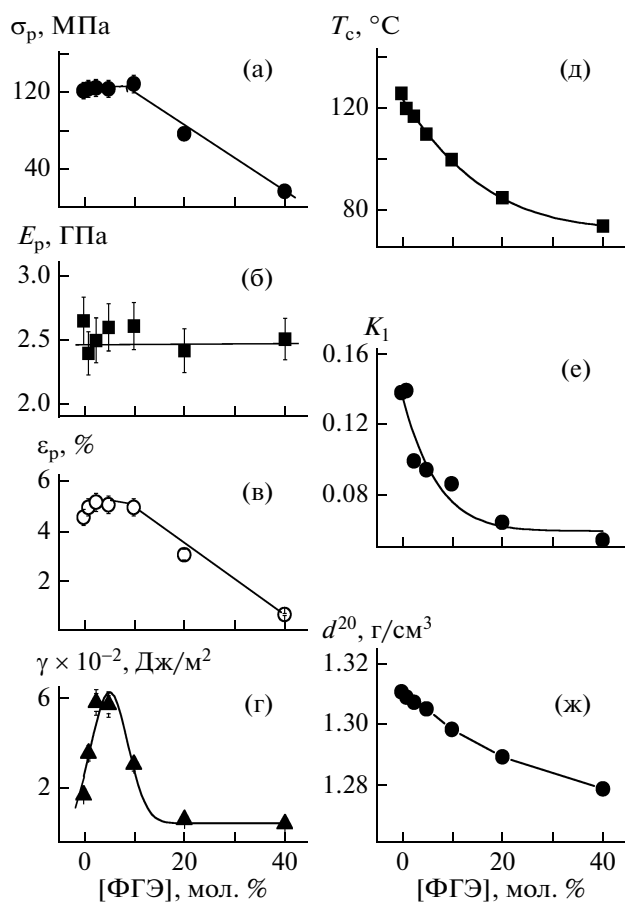


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_p (а), модуля упругости E_p (б), деформации при разрыве ε_p (в), поверхностной энергии разрушения γ (г), температуры стеклования T_c (д), коэффициента K_1 (е) и плотности d^{20} (ж) образцов от содержания ФГЭ.

сетчатой матрицы в виде хвостов, петель, циклов или удлиненных межзельных цепей могут выступать в качестве локальных релаксаторов остаточных внутренних напряжений. При этом положительное влияние на прочностные свойства эпоксиаминной матрицы релаксационного фактора в области небольших добавок флексибилизатора может быть скомпенсировано негативным влиянием диссипативного фактора.

Согласно формуле (2), предполагается, что дальнейшее существенное падение прочности сетчатого полимера с ростом содержания флексибилизатора в основном связано с уменьшением вклада диссипативного параметра γ . Об этом свидетельствует наблюдаемое существенное снижение значений T_c (рис. 1д) и коэффициента K_1 в уравнении (1) (рис. 1е), характеризующего долю флуктационного свободного объема при температуре стеклования. Это обусловлено снижением числа узлов, уменьшением их функциональности и ростом межзельного расстояния сетчатого по-

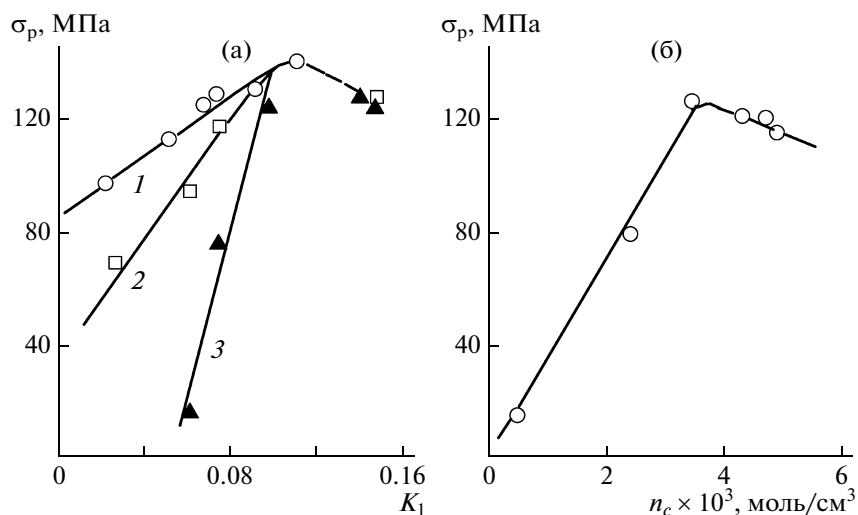


Рис. 2. Зависимость предела прочности σ_p от коэффициента K_1 (а) и от плотности сшивок n_c (б) для композиций ДГЭР–ДАП с варьируемым содержанием flexibilizаторов ДЭГ-1 (1), ТЭГ-1 (2), ФГЭ (3) (а) и ФГЭ (б).

лимера. С повышением содержания flexibilizующих добавок ДЭГ-1 и ТЭГ-1, как и в случае ФГЭ, значения коэффициента K_1 также существенно понижаются. При этом наблюдается линейная корреляция K_1 со значениями разрывной прочности (рис. 2а). Аналогичным образом ведет себя зависимость прочности от густоты сшивки (рис. 2б).

Ранее высказывалось предположение, что уменьшение значений K_1 для терморезактивных или термопластичных материалов вызвано понижением молекулярной подвижности вследствие уменьшения свободного объема полимерной матрицы за счет ее более плотной упаковки [23]. Однако уменьшение времен релаксации, определенных методом импульсного ЯМР [16, 22], свидетельствует о том, что при введении flexibilizатора, наоборот, происходит увеличение сегментальной подвижности. Но при этом уменьшаются эффективные размеры релаксационных кинетических единиц α -процесса, что и должно приводить к уменьшению требуемого свободного флуктуационного объема.

Таким образом, прочностные свойства сетчатых полимеров существенно зависят от их диссипативных свойств, обусловленных увеличением внутрицепной жесткости сетчатой полимерной матрицы, эффективного размера движущихся сегментов и соответственно энергии, рассеиваемой ими в ходе α -процесса. Диссипативные свойства эпоксидсетчатой матрицы возрастают при торможении молекулярной подвижности сегментального типа, а не наоборот, при ее ускорении, как считалось ранее [11].

На рис. 1 видно, что прочность при варьировании густоты сшивки уменьшается почти на поря-

док, а значения модуля упругости практически не меняются, хотя плотность образцов с ростом содержания ФГЭ заметно уменьшается (рис. 1ж). Согласно работам [24, 25], можно предположить, что в данном случае имеет место компенсационный эффект двух структурирующих факторов: образование сетки химических связей и сетки физических связей. В исследуемом случае уменьшение числа химических сшивок может одновременно приводить к снижению стерических затруднений для более полной реализации сетки физических связей и к повышению плотности энергии когезии в стеклообразном состоянии сетчатого полимера. На основании этих результатов можно заключить, что для роста упругих и соответственно прочностных свойств густосетчатых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии не всегда требуется достижение максимального числа химических сшивок, а значит, и полной степени отверждения эпоксидного связующего. Более важное значение имеет плотность энергии когезии.

Влияние добавок пластификаторов на физико-механические, физико-химические и α -релаксационные свойства эпоксиаминного связующего

Как следует из рис. 3, в области небольших добавок ДЭА (до 2.5 мас. %), несмотря на существенное снижение значений T_c и K_1 , (рис. 3д, 3е) прочностные показатели: σ_p , ϵ_p и E_p заметно не меняются. Иными словами, малые добавки пластификатора, понижая межцепное взаимодействие, повышают молекулярную подвижность сегментального типа и, следовательно, повышают релаксационные свойства полимерной матрицы. Это способствует снижению уровня остаточ-

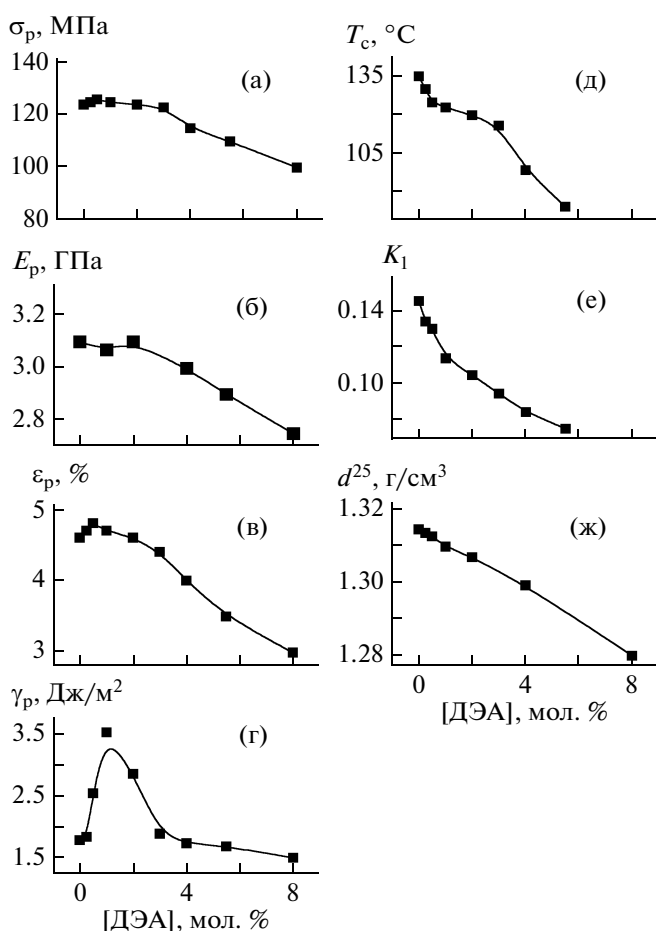
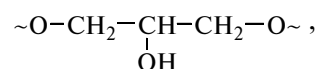


Рис. 3. Зависимость предела прочности σ_p (а), модуля упругости E_p (б), деформации при разрыве ε_p (в), поверхностной энергии разрушения γ (г), температуры стеклования T_c (д), коэффициента K_1 (е) и плотности d^{25} (ж) образцов от содержания ДЭА.

ных внутренних напряжений, на что указывает понижение интенсивности свечения модифицированных пластификатором образцов в поляризованном свете. Но при этом должен уменьшаться эффективный размер кинетических единиц α -процесса и соответственно величина диссипируемой энергии. В результате, как и в случае небольших добавок флексбилизатора, наблюдается компенсационный эффект противоположно действующих релаксационного и диссипативного факторов. В работах [23, 26] предполагалось, что уменьшение значений K_1 вызвано заполнением молекулами пластификатора пустот (дырок) свободного объема матрицы и соответственно понижением молекулярной подвижности. На основании полученных результатов считаем, что при введении пластификатора, наоборот, происходит увеличение сегментальной подвижности. Об этом свидетельствуют уменьшение площади α -пика, снижение времен релаксации τ_α и сдвиг

спектра механических потерь в сторону более низких температур. Но одновременно уменьшаются эффективные размеры кинетических единиц α -процесса, что приводит к понижению флуктуационного свободного объема и величины энергии, диссипируемой в ходе α -релаксации.

Известно [11], что для эпоксиаминных связующих характерно проявление нескольких мод молекулярной подвижности, способных диссипировать энергию механического нагружения. Эти моды локальной молекулярной подвижности проявляются в спектрах термомеханических потерь эпоксиаминных полимеров в области отрицательных температур как β - и γ -пики. В качестве меры интенсивности диссипации механической энергии наибольший интерес представляет β -пик, наблюдаемый в области $-40 \dots -80^\circ\text{C}$. Таковую моду молекулярной подвижности связывают с размораживанием вращательной подвижности (по типу коленчатого вала) оксиэфирных фрагментов



характерных для эпоксиаминного связующего [27].

Судя по интенсивности и размеру площади β -пика, по величине рассеиваемой энергии, он существенно уступает α -процессу. Поэтому можно предположить, что его вклад в процесс разрушения при низкоскоростном деформировании не является существенным на стадии инициирования процесса разрушения. Но в связи со значительно меньшим временем релаксации β -процесса можно ожидать, что его роль должна расти при быстром распространении магистральной трещины. Кроме того, его значение должно увеличиваться с повышением скорости воздействия на полимерную матрицу. Действительно, ранее [28–30] было показано, что величина площади β -пика некоторых линейных полимеров коррелирует с величиной удельной ударной вязкости. Поэтому представлялось интересным оценить влияние использованных добавок флексбилизатора и пластификатора на величину рассеиваемой при β -переходе энергии как фактора упрочнения при высокоскоростном воздействии на сетчатую полимерную матрицу.

Влияние добавок флексбилизаторов на величину энергии, диссипируемой в процессе β -релаксации эпоксиаминного связующего

На рис. 4 приведены β -релаксационные спектры образцов эпоксиаминного связующего с варьируемым содержанием ФГЭ и числом химических сшивок. Как видно, с ростом содержания флексбилизатора происходит существенное снижение интенсивности β -максимума и его

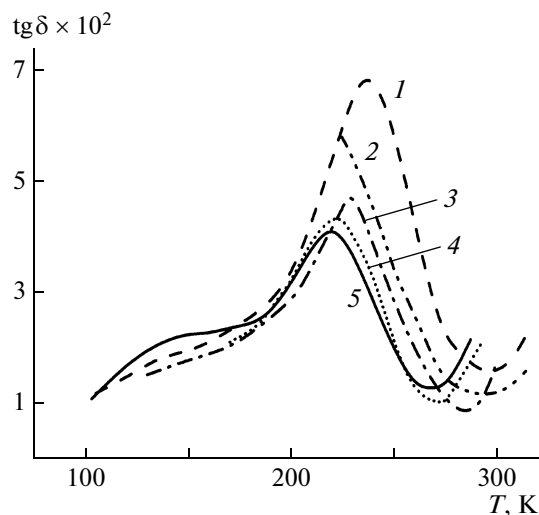


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ для композиций ДГЭР–ДАП–ФГЭ с мольным соотношением ДГЭР : ФГЭ = 1 : 0 (1), 0.9 : 0.1 (2), 0.8 : 0.2 (3), 0.7 : 0.3 (4) и 0.6 : 0.4 (5).

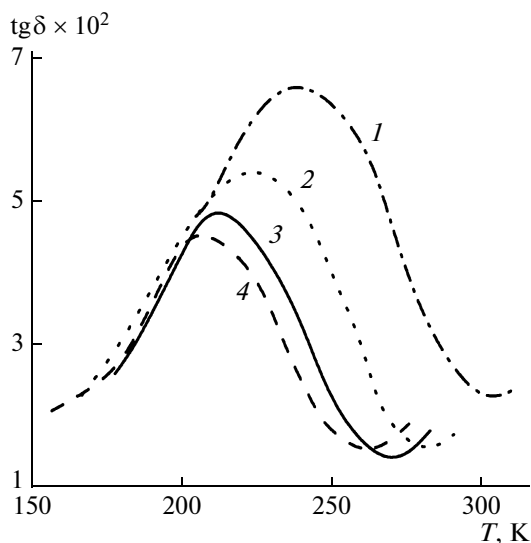


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ системы ДГЭР–ДАП–ДЭА при содержании ДЭА 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 8 мас. % (4).

сдвиг в сторону более низких температур. Наблюдаемые изменения не связаны с уменьшением общей концентрации оксиэфирных фрагментов, а обусловлены ростом их вращательной подвижности из-за уменьшения функциональности узлов [16]. Это означает, что для эпоксисетчатых полимеров локальное молекулярное движение в β -процессе, как и сегментальное в α -процессе, носит кооперативный характер, зависящий от внутрицепной жесткости эпоксиаминного связующего. Чем выше внутрицепная жесткость и выше степень внутрицепной кооперативности с ростом числа сшивок, тем больше эффективный размер кинетической единицы β -процесса, тем выше величина рассеиваемой энергии и, следовательно, выше интенсивность β -процесса. Но при этом молекулярная подвижность локального типа, аналогично сегментальному типу, должна понижаться.

Влияние пластификаторов на величину энергии, диссипируемой в процессе β -релаксации эпоксиаминных сеток

Из рис. 5 следует, что с ростом содержания ДЭА интенсивность β -пика понижается, а его максимум сдвигается в сторону низких температур. Как уже отмечалось, ранее предполагалось [23, 26], что этот эффект пластификаторов обусловлен ограничением подвижности оксиэфирных структурных единиц при заполнении его молекулами пустот свободного объема, а также при образовании водородных связей с гидроксильной группой оксиэфирного фрагмента. Полученные данные свидетельствуют скорее о том, что в присутствии ДЭА и других пластификаторов

локальная молекулярная подвижность, наоборот, повышается вследствие снижения межмолекулярного взаимодействия и уменьшения степени межцепной кооперативности. Это в свою очередь вызывает уменьшение эффективного размера кинетических единиц β -процесса и величины диссипируемой в его ходе энергии. Иными словами, молекулы пластификатора изменяют локальную характеристику среды — уменьшают эффективную вязкость и, как следствие, удельную величину механических потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что нужно четко различать антибатное влияние молекулярной подвижности на их релаксационные и диссипативные свойства. Факторы, повышающие молекулярную подвижность и релаксационные свойства полимерных матриц, приводят к снижению их диссипативных свойств. В области малых добавок флексибилизаторов и пластификаторов доминирует влияние релаксационного фактора, а в области больших добавок — диссипативного. Эти результаты обуславливают несколько иной по сравнению с общепринятым подход к созданию высокопрочных сетчатых полимерных матриц путем регулирования их релаксационных и диссипативных свойств. Для достижения высокой прочности сетчатых эпоксидных полимеров, особенно высокотеплостойких, необходимо формирование оптимально микронеродной структуры по типу молекулярных композитов, в которых жесткоцепные фрагменты с большими временами релаксации, обеспечивающие высокие упругие и диссипативные свой-

ства, сочетаются с более подвижными фрагментами, с меньшими временами релаксации, обеспечивающими более низкий уровень остаточных внутренних напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
2. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф., Иржак В.И. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 23. № 3. С. 272.
3. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991.
4. Козий В.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 3.
5. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. М.: МАИ, 1997.
6. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания современных композитов. М.: Наука, 2000.
7. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. // Пласт. массы. 2002. № 2. С. 14.
8. Смирнов Ю.Н. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
9. Юдин В.Е., Лексовский А.М. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 944.
10. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
11. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
12. Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 914.
13. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Наука, 1982.
14. Смирнов Ю.Н., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 128.
15. Boyer R.F. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 825.
16. Закиров И.Н., Ланцов В.М., Дериновский В.С., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
17. Штейнберг В.Г., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 665.
18. Берри Дж.П. Разрушение. М.: Мир, 1976. Т. 7. Ч. 2. С. 8.
19. Волков В.П., Евдокименко Н.М., Карцовник В.И. // Механика полимеров. 1978. № 2.
20. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1328.
21. Дадали А.А., Пономарева Т.И., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1084.
22. Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Ерофеев Л.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
23. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
24. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
25. Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1867.
26. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
27. Arridge R.G.C., Speake J.H. // Polymer. 1972. V. 13. № 9. P. 450.
28. Heijboer J. // J. Polym. Sci. C. 1958. V. 16. № 7. P. 3765.
29. Wada J., Kazahara T. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. № 9. P. 1661.
30. Saher E.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 1421.