

УДК 541.64:543.422.25:539.3

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕФОРМАЦИИ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

© 2011 г. В. М. Чернов, А. В. Бутаков

Челябинский государственный университет
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.

Принята в печать 18.10.2010 г.

В образцах сшитого полизопренового каучука, подвергнутого различной степени растяжения λ , методом ЯМР на частоте протонов 25 МГц измерен спад поперечной намагниченности и найден второй момент M_2 остаточного диполь-дипольного взаимодействия. Теоретическая зависимость $M_2(\lambda)$, построенная на основе классической теории упругости каучука, предполагающей, что распределение расстояний между узлами химических сшивок гауссово, а деформация аффинная, существенно отличается от экспериментальной. Совпадения теории с экспериментом удалось достичь после учета неаффинности деформации, являющейся следствием распределения густоты химических сшивок по объему образца, и замены гауссовой цепной модели на ланжеевеновскую.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования крупномасштабных движений молекул и состояния узлов сшивок в сетчатых полимерах широко используют методы ядерной магнитной резонансной спектроскопии и релаксометрии [1–11]. Особый интерес представляет изучение тонких количественных эффектов поведения сшитых макромолекул в процессе деформации, в частности одноосного растяжения [3–11]. Обычно результаты экспериментальных ЯМР-исследований растянутых эластомеров рассматриваются с позиций классической теории упругости каучука, предполагающей, что деформация является аффинной и распределение расстояний между узлами химических сшивок гауссово. Приведенные в работе [7] результаты исследования расщепления линии ЯМР дейтерия при растяжении образца сшитого 1,4-цикло-полибутадиена свидетельствуют о полном совпадении эксперимента с теорией [8]. Однако данные работ [4–6] по измерению времени спин-спиновой релаксации и второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия в ряде сшитых эластомеров указывают на то, что данные параметры гораздо слабее зависят от степени растяжения, чем предсказанные теорией [8, 11].

Цель настоящей работы – проведение нового эксперимента по измерению спада поперечной намагниченности (СПН) и определению второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия в слабо сшитом эластомере, подвергнутом одноосному растяжению в достаточно широком диапазоне деформаций. Полученные результаты объясняются на основе введения

ланжеевеновской функции распределения расстояний между узлами химических сшивок и учета неаффинности деформации образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили четыре образца слабо сшитого полизопренового каучука СКИ-3, вулканизированного серой с концентрацией 1 мол. %. Вулканизация эластомера происходила на вальцах при 143°C в течение 20 мин. Плотность сетки химических сшивок v и средняя ММ отрезков цепи сетки между сшивками M_c , определенные методом Флори–Ренера, равны соответственно 3.5×10^{-5} моль/см³ и 2.6×10^4 [12]. Число свободносочлененных жестких сегментов (сегментов Куна) N_e , находящихся между узлами сетки, равно 75, если считать (согласно работе [13]), что в сегменте Куна 3.6 мономерных звена. Один образец служил в качестве исходного (образец 1), а три подвергали различной степени одноосного растяжения $\lambda = 2, 3$ и 4 (образцы 2, 3, 4). Методика приготовления образцов была следующей. Полоски исходной резины после соответствующего растяжения фиксировали зажимами и помещали внутрь полости, которую заливали эпоксидной смолой. После полного отверждения смолы (через двое суток) из полученного бруска вырезали ее центральный участок длиной около 20 мм, которому после слесарной обработки придавали форму цилиндра. Полученная капсула изображена на рис. 1. При помещении капсулы внутрь пробирки спектрометра, а самой пробирки в датчик ось растяжения образца оказывалась направленной поперек магнитного поля H_0 .

E-mail: chernov@csu.ru (Чернов Владимир Михайлович).

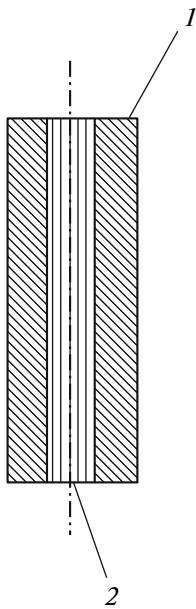


Рис. 1. Капсула с образцом: 1 – оболочка из затвердевшей эпоксидной смолы, 2 – растянутый вдоль оси симметрии образец.

С помощью импульсной последовательности Хана $90^\circ - \tau - 180^\circ_90$ на резонансной частоте протонов 25 МГц во всех исследуемых образцах измеряли СПН. Сигнал от растянутых образцов содержал характерную для твердого тела быстро затухающую компоненту от протонов затвердевшей эпоксидной оболочки. Эта компонента была отделена от медленно затухающего (полезного) сигнала протонов исследуемой резины после гауссовой экстраполяции полезного сигнала на нулевой момент времени. Во избежание нарушения целостности эпоксидной оболочки эксперименты проводили только при комнатной температуре 22°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При температуре проведения эксперимента в исследуемых эластомерах СПН, как и в линейных ненапряженных полимерах, состоит из двух компонент: быстро затухающей, имеющей гауссовоподобный вид, и медленно затухающей (хвоста), по форме близкой к экспоненциальной [14–17]. В работах [12, 16] при исследовании линейных и сшитых полимеров было показано, что медленно затухающая компонента относится к концевым участкам, а быстро затухающая – к внутренним участкам молекул между зацеплениями и сшивками. Ниже будет использовано такое же отнесение. В последующих расчетах медленно затухающая компонента была аппроксимирована экспонентой и вычтена из общего СПН. Полученный

спад $A_2(t)$, согласно работам [5, 14], представлен в виде функции

$$A_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2^b}\right) A_2^{pl}(t), \quad (1)$$

где T_2^b – время поперечной релаксации, описывающее быстрые мелкомасштабные движения, A_2^{pl} – определяемый остаточным диполь-дипольным взаимодействием не зависящий от температуры СПН в области плато T_2 . В исходном образце путем деления A_2^{pl} , измеренного при 100°C, на $A_2(t)$, полученное при комнатной температуре, было найдено время T_2^b (2.5 мс). Полагая, что T_2^b не зависит от степени растяжения [5, 6], из полученных в эксперименте зависимостей $A_2(t)$, согласно выражению (1), были рассчитаны изображенные на рис. 2 функции A_2^{pl} для растянутых образцов. По уменьшению A_2^{pl} в e раз затем были найдены времена их затухания T_2^{pl} . Для проверки правомерности изложенной методики расчета T_2^{pl} один из образцов с растяжением $\lambda = 2$ был нагрет до 80°C. Оказалось, что измеренное в эксперименте время T_2^{pl} (1.42 мс) практически совпадает с рассчитанным (1.44 мс). Ошибка в определении времени T_2^{pl} включала в себя ошибку прямых измерений, которая не превышала 1%, и ошибки косвенных измерений, возникающие при определении толщины образца после растяжения и неравномерности толщины пластины исходной резины.

Как видно на рис. 2, форма спадов A_2^{pl} является гауссовой для всего диапазона изменения растяжения, поэтому второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия рассчитывали как для гауссова СПН

$$M_2^\perp = \frac{2}{(T_2^{pl})^2}, \quad (2)$$

где индекс \perp означает угол $\alpha = 90^\circ$ между направлением вытяжки и полем H_0 .

Найденные значения T_2^{pl} и M_2^\perp для каждой степени растяжения λ представлены в табл. 1. В нашей работе также проведен анализ данных работы [6], в которой авторы осуществляли одноосное растяжение образца натурального каучука вдоль направления внешнего магнитного поля H_0 . Второй момент M_2^\parallel , где индекс \parallel означает угол $\alpha = 0^\circ$ между направлением вытяжки и полем H_0 , находился авторами из β -эхо-функции. В табл. 2 приведены данные этой работы.

В общем случае второй момент M_2^α остаточно-го диполь-дипольного взаимодействия зависит

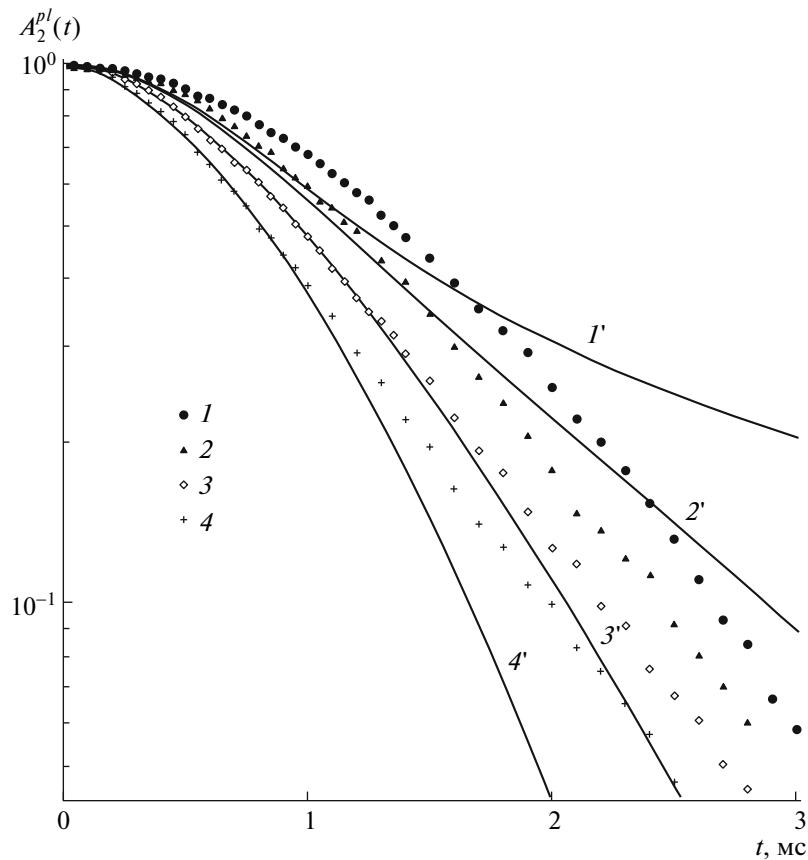


Рис. 2. Спад поперечной намагниченности A_2^{pl} после вычета хвоста и деления на $\exp\left(-\frac{t}{T_2^b}\right)$ в растянутых образцах при $\lambda = 1$ (1, 1'), 2 (2, 2'), 3 (3, 3') и 4 (4, 4'). 1–4 – экспериментальные кривые, 1'–4' – теоретические.

как от степени растяжения λ , так и угла α . Первое связано с увеличением длины векторов \mathbf{R} , соединяющих химические узлы сетки, второе – с ориентационным упорядочением, обусловленным преимущественной ориентацией векторов вдоль направления вытяжки. Согласно работе [6], второй момент M_2^α можно представить в виде

$$M_2^\alpha = 5M_2^i \left\langle \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} \right)^2 \right\rangle \quad (3)$$

Здесь θ – угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{H}_0 , $\langle \dots \rangle$ – среднее по распределению θ , M_2^i – изотропно-порошковый второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия.

На рис. 3 приведен результат расчета отношений вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия M_2^i/M_2^α для углов $\alpha = 0^\circ$ и 90° , в случае гауссова распределения для углов θ с варьируемой дисперсией σ . В работе [6] было установлено экспериментально, что степеням растяжения $\lambda = 2$ и 5 соответствуют дисперсии $\sigma = 54^\circ$ и 44° соответственно. На рис. 3 это обо-

значено двумя вертикальными линиями, пересечение которых с кривыми отношений вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия дает по две реперные точки зависимостей M_2^i/M_2^α от степени растяжения λ . Третьей точкой зависимостей служила точка $M_2^i/M_2^\alpha = 1$ при $\lambda = 1$. По найденным зависимостям $M_2^i/M_2^\alpha (\lambda)$ определили приведенные в табл. 1, 2 и на рис. 4 изотропно-порошковые вторые моменты M_2^i для всех λ в обоих эксперимен-

Таблица 1. Значения T_2^{pl} , M_2^\perp и M_{2i} в зависимости от растяжения λ в эксперименте настоящей работы

λ	T_2^{pl} , мс	$M_2^\perp \times 10^{-6}$, с^{-2}	$M_2^i \times 10^{-6}$, с^{-2}
1.0	1.66 ± 0.01	0.726 ± 0.009	0.726 ± 0.009
2.0	1.44 ± 0.03	0.96 ± 0.04	1.15 ± 0.05
3.0	1.16 ± 0.04	1.49 ± 0.11	1.89 ± 0.13
4.0	1.0 ± 0.05	2.0 ± 0.2	2.6 ± 0.3

Таблица 2. Значения M_2^{\parallel} и M_2^i в зависимости от растяжения λ в эксперименте работы [6]

λ	$M_2^{\parallel} \times 10^{-6}, \text{с}^{-2}$	$M_2^i \times 10^{-6}, \text{с}^{-2}$
1.0	1.2	1.2
1.05	1.3	1.28
1.18	1.4	1.34
1.40	1.5	1.38
1.53	1.6	1.45
1.75	2.1	1.85
2.14	2.7	2.31
2.48	3.5	2.93
3.03	4.5	3.68
3.33	6.8	5.59
3.96	8.3	6.54

так. Как видно из табл. 1 и 2, полученные значения моментов M_2^i слабо отличаются от M_2^{\perp} и M_2^{\parallel} . Это свидетельствует о том, что ориентационное упорядочение является слабым, и распределение $R(\theta)$ близко к равновероятному.

Теоретическая зависимость $M_2^i(\lambda)$ [18]

$$M_2^i \sim \left(\lambda^4 - \frac{2}{3}\lambda + \frac{2}{3}\lambda^2 \right), \quad (4)$$

выведенная на основе предположений о гауссовом распределении расстояний между узлами химических сшивок и аффинной деформации, представлена на рис. 4 (кривая 1). Для удобства сравнения полученных данных была проведена процедура приведения – пропорционального из-

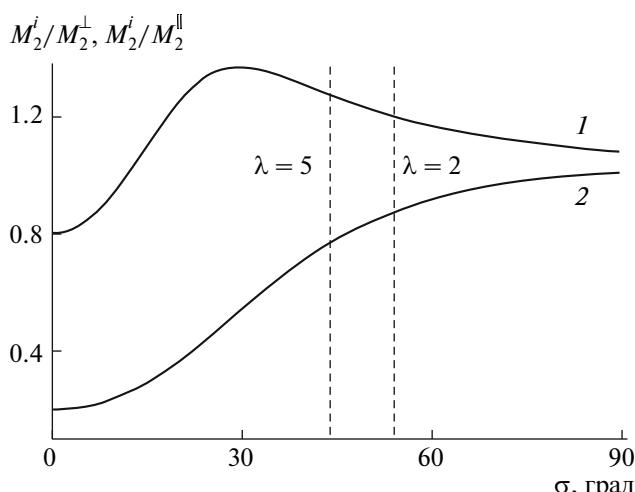


Рис. 3. Зависимости отношений M_2^i/M_2^{\perp} (1) и M_2^i/M_2^{\parallel} (2) от дисперсии σ .

менения всех величин таким образом, чтобы как экспериментальные, так и теоретическая кривые выходили из одной и той же точки при $\lambda = 1$ по эксперименту работы [6]. Из рисунка следует, что теоретическая зависимость $M_2^i(\lambda)$ существенно более сильная, чем экспериментальные.

Одной из причин несоответствия теории с экспериментом, как мы полагаем, является использование в классической теории упругости каучука, и при расчетах расщеплений в спектрах ЯМР и вторых моментов линий в растянутых образцах упрощенной модели гауссовых цепей, которая применима только тогда, когда расстояние между узлами химических сшивок много меньше контурной длины молекулы и растяжения являются слабыми ($\lambda < 2$). Именно при этих степенях растяжения выполнены эксперименты, описанные в работах [7, 8]. В общем случае, как показано в работе [19], необходимо использовать ланжевеновские цепи. Для таких цепей в отсутствие растяжения второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия должен быть записан в виде [20]

$$M_2^i = M_2^{rl} \left(1 - \frac{3L(\beta)}{\beta} \right)^2, \quad (5)$$

где L – функция Ланжевена, $\beta = \arg L\left(\frac{R}{nl}\right)$, n – число сегментов Куна в цепи сетки, l – длина сегмента, M_2^{rl} – второй момент жесткой решетки.

При деформации сетки химических сшивок происходит изменение положения вектора \mathbf{R} в пространстве: вектор \mathbf{R} переходит в новый вектор \mathbf{R}' . При условии, что имеет место сохранения объема образца, а распределение по θ с учетом сказанного выше близко к равновероятному, эти векторы связаны соотношением [18]

$$R'^2 = R^2 \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \right) \quad (6)$$

Произведя в выражении (5) замену R на R' и приняв, что $R = \sqrt{n}l$, для M_2^i получаем

$$M_2^i = M_2^{rl} \left(1 - \frac{\frac{3}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)}}{\arg L \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} \right)} \right)^2 \quad (7)$$

Функция (7) приведена на рис. 4 (кривая 2). Видно, что модель ланжевеновских цепей дает на порядок лучшее соответствие между теорией и экспериментом. Тем не менее различие между ними остается значительным.

Мы считаем, что основной причиной различия между теоретическими и экспериментальными зависимостями второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия является неоднородность распределения густоты химических сшивок v по объему образца и, как след-

ствие, неаффинность деформации при его растяжении. Представим образец эластомера как совокупность m элементарных отличающихся друг от друга степенью сшивания образцов, имеющих вторые моменты $M_{21}, M_{22}, \dots, M_{2m}$ и относительные доли p_1, p_2, \dots, p_m соответственно ($\sum_{i=1}^m p_i = 1$). Из полученной в работе [20] связи $v \sim \sqrt{M_2^i}$ следует, что в качестве функции плотности распределения густоты химических сшивок следует выбрать функцию $p(\sqrt{M_{2i}})$. Тогда результирующий СПН $A_2^\lambda(t)$ при растяжении образца в λ раз примет вид

$$A_2^\lambda(t) = \sum_{i=1}^m p_i \exp\left(-\frac{M_{2i}\lambda_i^{x_i} t^2}{2}\right), \quad (8)$$

где значения $\lambda_i^{x_i}$ определяются из графика теоретической зависимости второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия для ланжевеновских цепей (рис. 4, кривая 2) как отношение второго момента при данном растяжении λ_i ко второму моменту без растяжения.

Для нахождения закона изменения степени растяжения λ_i для каждого элементарного образца исходили из того, что после деформации система находится в равновесии, т.е. сила, прикладываемая к любому элементарному образцу, имеет одно и то же значение. Из закона сохранения объема образца и связи силы с механическим напряжением H получаем

$$\frac{H_i}{H_1} = \frac{S_1}{S_i} = \frac{\lambda_i}{\lambda_1} \quad (9)$$

($2 \leq i \leq m$, S_i – площадь поперечного сечения i -го элементарного образца).

Из теории упругости каучука [21] следует, что приложенное напряжение связано со степенью растяжения соотношением

$$H = \frac{\gamma \rho R T}{M_c} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (10)$$

в котором γ – числовой коэффициент, его величина зависит от особенностей структуры сетки; ρ – плотность полимера; R – газовая постоянная; T – температура. С учетом полученной в работе [20] связи

$$M_{2i} \sim \frac{1}{M_c^2} \quad (11)$$

выражение (10) перепишется в виде

$$H_i \sim \sqrt{M_{2i}} \left(\lambda_i^2 - \frac{1}{\lambda_i} \right) \quad (12)$$

В результате искомая система уравнений для нахождения λ_i при растяжении образца в λ раз записывается в виде

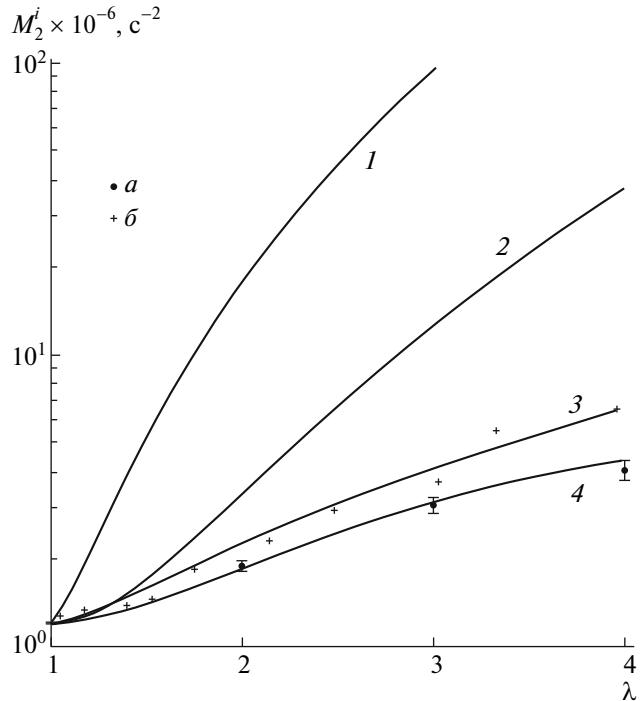


Рис. 4. Зависимость изотропно-порошкового второго момента M_2^i от степени растяжения λ . a – экспериментальные значения, найденные в данной работе, b – в работе [6]. 1 и 2 – теоретические кривые, полученные в предположении аффинной деформации образца и гауссового и ланжевеновского распределений расстояний между узлами химических сшивок соответственно; 3 и 4 – теоретические кривые, полученные в предположении неаффинной деформации образца и ланжевеновского распределения расстояний между узлами химических сшивок.

$$\begin{cases} \frac{\lambda_1}{\lambda_i} \frac{\sqrt{M_{2i}} \left(\lambda_i^2 - \frac{1}{\lambda_i} \right)}{\sqrt{M_{21}} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right)} = 1 \\ \sum_{i=1}^m p_i \lambda_i = \lambda \end{cases} \quad (13)$$

При осуществлении подгонки теории к эксперименту было установлено, что подбор функции $p(\sqrt{M_{2i}})$ неоднозначен. При этом подборе необходимо учитывать форму СПН и задаваться физически реальными значениями вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия элементарных образцов. Наиболее простыми и удовлетворяющими таким требованиям являются прямоугольные распределения, изображенные на рис. 5. Найденные для нашего эксперимента из выражения (8) теоретические зависимости $A_2^\lambda(t)$ показаны на рис. 2. Как видно, теоретические СПН оказались достаточно близ-

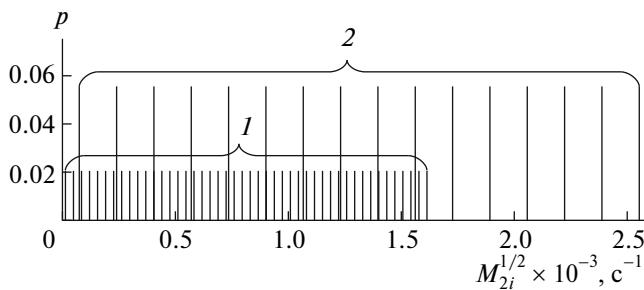


Рис. 5. Функции распределения вероятностей $p(\sqrt{M_{2i}})$, полученные для результатов данной работы (1) и работы [6] (2).

кими к экспериментальным данным. Для каждой степени растяжения λ по уменьшению сигнала $A_2^\lambda(t)$ в e раз определяли время поперечной релаксации T_2^λ , а затем рассчитывали второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия M_{2i}^λ . Полученные теоретические зависимости $M_{2i}^\lambda(t)$ представлены на рис. 4 (кривые 3 и 4).

Сравнительно большое различие в форме расчетанного и экспериментального СПН в области плато T_2 исходного образца рис. 2 (кривые 1' и 1), на наш взгляд, связано с тем, что в недеформированном слабо сшитом полимере форма СПН главным образом определяется не химическими сшивками как таковыми, а постоянными зацеплениями, под которыми мы понимаем стабилизированные химическими сшивками иммобилизованные физические узлы [12].

Основной результат настоящей работы – доказательство того, что при одноосном растяжении сшитого эластомера наблюдается неаффинная деформация, что находится в явном противоречии с классической теорией упругости каучуков [21], базирующейся на том, что деформация является аффинной. Полагаем, что данное противоречие разрешается следующим образом. На рис. 6а в виде квадрата изображен недеформированный образец, внутри которого проведена воображаемая прямая линия. В случае аффинной деформации образца (рис. 6б) эта линия снова должна перейти в прямую, что хорошо выполняется на макроуровне (верхняя часть рис. 6б). Однако на микроуровне (нижняя часть рис. 6б) прямая линия превращается в совокупность кривых линий – деформация оказывается неаффинной. Выявленная нами неаффинность деформации касается микроуровня, определяемого средним расстоянием между узлами химических сшивок. Отметим, что факт неаффинности деформации вследствие распределения концентрации сшивок установлен также в работе [22] по изменению местоположения внедренных в биополимер флуо-

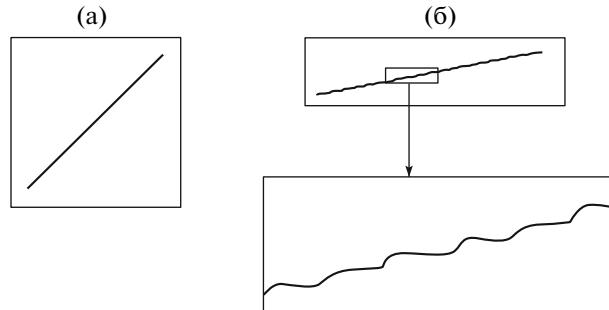


Рис. 6. Иллюстрация сочетания деформаций – аффинной на макроуровне с неаффинной на микроуровне: а – исходный образец, б – растянутый.

ресурсентных шариков микронного размера при осуществлении деформации сдвига.

Наши расчеты проведены для случая, когда диполь-дипольные взаимодействия обусловлены только внутримолекулярными взаимодействиями ядерных спинов. Полагаем, что неучет межмолекулярного вклада в релаксацию поперечной намагниченности в исследуемой области температур существенно не влияет на конечный результат расчетов, потому что, с одной стороны, межмолекулярный вклад значительно меньше внутримолекулярного [23], а с другой, сшивки оказывают качественно одинаковое влияние на величину остаточного диполь-дипольного взаимодействия – как внутримолекулярная, так и межмолекулярная его компоненты возрастают при увеличении густоты сшивок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замена упрощенной модели гауссовых цепей на ланжевеновские дает на порядок лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными зависимостями второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия $M_{2i}(\lambda)$. Тем не менее различие между ними остается значительным. Полного совпадения теории с экспериментом удалось добиться только после учета неаффинности деформации, являющейся следствием распределения густоты химических сшивок по объему образца и ланжевеновского распределения расстояний между узлами химических сшивок. Выявленная неаффинность проявляется на микроуровне, определяемым средним расстоянием между узлами химических сшивок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley, 2006.
2. Федотов В.Д., Шнайдер Х. Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992.

3. Тюрин В.А., Маклаков А.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1437.
4. Федотов В.Д., Чернов В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 216.
5. Чернов В.М. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1980.
6. Callaghan P.T., Samulski E.T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 1. P. 113.
7. Ries M.E., Brereton M.G., Klein P.G. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4961.
8. Klein P.G., Ries M.E. // Progr. Magn. Res. Spectr. 2003. V. 42. P. 31.
9. Марченков В.В. Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1985. С. 31.
10. Kulagina T.P., Marchenkov V.V., Provotorov B.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 31. P. 420.
11. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 23.
12. Чернов В.М., Бутаков А.В. // Структура и динамика молекулярных систем. А. 2009. №. 6. С. 116.
13. Чернов В.М., Бутаков А.В., Краснопольский Г.С. // Вестн. ЮУрГУ. 2009. № 10 (143). С. 107.
14. Федотов В.Д., Чернов В.М., Вольфсон С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 679.
15. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
16. Kimmich R., Kopf M., Callaghan P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 1025.
17. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
18. Warner M., Callaghan P.T., Samulski E.T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4733.
19. Kuhn W., Grun F. // Kolloid-Zeitschrift. 1942. B. 101. S. 248.
20. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лиманский И.С., Баланина И.В.// Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
21. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
22. Wen Q., Basu A., Winer J.S. // New J. Phys. 2007. V. 9. P. 428.
23. Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.