

УДК 541.64:539.3

**КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТОКСИСИЛОКСАНА¹****© 2007 г. Е. С. Трофимчук*, Н. И. Никопорова*, Е. А. Нестерова*,
А. С. Елисеев*, Е. В. Семенова*, И. Б. Мешков**, В. В. Казакова**,
А. М. Музафаров**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы****Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.

Принята в печать 07.03.2007 г.

Изучен крейзинг различных полимеров (ПЭТФ, изотактического ПП и ПЭВП) в средах разветвленного полиэтоксисилоксана и его низкомолекулярного аналога – тетраэтоксисилана. Показано, что сверхразветвленный полиэтоксисилоксан является эффективной ААС для крейзинга твердых полимеров различной природы и создания нанопористых структур с объемной пористостью до 60%. Установлено, что в зависимости от природы полимера возможна реализация двух механизмов крейзинга – классического и делокализованного. Проведены реакции гидролиза (щелочного и кислотного) в порах с образованием твердого кремнезема. Электронно-микроскопическими методами подтверждено, что превращение вязкой адсорбционно-активной жидкости в твердое вещество непосредственно в объеме матрицы способствует стабилизации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзинга.

Известно, что крейзинг представляет собой самодиспергирование полимера при совместном действии механического напряжения и адсорбционно-активной жидкой среды [1]. Возникающая при этом структура представляет собой систему взаимопроникающих пор и фибрилл диаметром около 10 нм, что позволяет добиться нанометрического уровня дисперсности полимера. К настоящему моменту подробно изучены процесс крейзинга и параметры возникающей пористой структуры для разнообразных твердых аморфных и кристаллических полимеров в ААС разной химической природы (спиртах, углеводородах, аммиаке и т.д.) [2]. Таким образом, крейзинг полимеров в жидких средах можно рассматривать как универсальный способ модификации полимеров.

Важной особенностью крейзинга является эффективное заполнение возникающих микропустот в структуре растущего крейза окружающей жидкой средой. Заполнение нанопористой структуры низкомолекулярным компонентом означает диспергирование последнего до коллоидных размеров. В результате удастся взаимно измельчить и очень однородно перемешать полимер с несовместимым низко- или высокомолекулярным компонентом.

Поры нанометрического уровня использовали в качестве микрореакторов для проведения в них различных химических реакций (восстановления, обмена и т.д.) и *in situ* синтеза нанофаз необходимого уровня дисперсности и морфологии [3–5]. Такой подход для решения проблемы формирования нанокомпозитов с прогнозируемым комплексом свойств дает возможность решить несколько фундаментальных проблем: смешение на наноуровне термодинамически несовместимых компонентов и стабилизацию нанофаз за счет ограничивающего фактора стенки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32482 и 06-03-32906) и грантов Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (ПНШ-4897.2006.3) и молодых российских ученых (МК-3532.2007.3).

E-mail: nni@genebee.msu.ru (Никопорова Нина Ивановна).

Использование в качестве второго компонента соединений, имеющих функциональные группы, открывает широкие возможности химической модификации пористых полимерных материалов. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют жидкости, которые являются одновременно и крейзующим агентом, и прекурсором для получения соединений с необходимым набором физико-химических свойств. В качестве таких сред в работе был использован сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (ПЭОС) [6, 7]. Благодаря практически сферической форме макромолекул, даже высокомолекулярный сверхразветвленный ПЭОС (M_w составляет несколько десятков тысяч) является жидкостью с относительно невысокой вязкостью. В состав сверхразветвленного ПЭОС входят реакционноспособные этоксигруппы, которые достаточно легко можно заменить другими необходимыми функциональными группами, проводя химические реакции в объеме нанопор полимерной матрицы. С другой стороны, этоксигруппы обладают сродством к полимерам, что обеспечивает адсорбционно-активные свойства сверхразветвленного ПЭОС.

В связи с этим задача настоящей работы – изучение особенностей процесса крейзинга аморфных (ПЭТФ) и кристаллических (изотактического ПП и ПЭВП) полимеров различной структуры в среде высокомолекулярного сверхразветвленного ПЭОС и его низкомолекулярного аналога тетраэтоксисилана (ТЭОС), схожего по химическому составу, но существенно различающегося по вязкости.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимеров использовали промышленные пленки изотактического ПП ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 140 мкм), ПЭВП ($M_w = 2 \times 10^5$, толщина 75 мкм) и аморфного ПЭТФ ($M_w = 3 \times 10^4$, толщина 100 мкм). Одноосное растяжение полимеров проводили в средах ТЭОС (плотность 0,9334 г/см³) и сверхразветвленного ПЭОС ($M_w = 3 \times 10^4$, плотность 1,17 г/см³, эффективный диаметр молекул 2–5 нм) до деформации 50–400% со скоростью 10–500%/мин.

Динамическую вязкость жидкостей определяли методом ротационной вискозиметрии на рео-

метре “RheoStress-600” с ячейкой конус–плоскость (угол конуса 2°, $d = 35$ мм). Для этого строили зависимость напряжения от скорости сдвига, которая и для ТЭОС, и для сверхразветвленного ПЭОС аппроксимировалась прямой; тангенс угла соответствовал вязкости данной жидкости. Погрешность метода 5% для ТЭОС и 1% для сверхразветвленного ПЭОС.

Динамометрические исследования по одноосному растяжению полимеров проводили на воздухе и в жидких средах при скорости деформации 10–500%/мин и температуре 20–25°C на приборе “Instron-4301”. Для этого из исходных полимерных пленок вырубали стандартные лопатки с длиной рабочей части 10 и шириной 4,3 мм.

Величину эффективной объемной пористости полимеров W (об. %) при растяжении в жидких средах определяли по приращению объема стандартного образца в процессе деформации по методике [8].

Количество введенного сверхразветвленного ПЭОС и степень его гидролиза определяли двумя методами: гравиметрическим методом по изменению массы исходной полимерной пленки после введения сверхразветвленного ПЭОС и его гидролиза и по сухому остатку после выжигания полимерной матрицы в условиях нагревания в атмосфере воздуха от 25 до 800°C со скоростью 10 град/мин на приборе “Mettler-TG-50”. Состав остатка определяли элементным анализом.

Химический состав образцов контролировали методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания на приборе “Specord M-80”; съемку осуществляли в области 400–4000 см⁻¹. Для отнесения полос использовали стандартные таблицы.

Структурно-морфологические исследования проводили методами электронной микроскопии. Для этого готовили ультратонкие срезы образцов по методике ультрамикротомирования алмазным ножом; их просмотр осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе “LEO 912 AB OMEGA”. По методике хрупкого разрушения в жидком азоте получали сколы пленок, которые напыляли золотом и смотрели на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”.

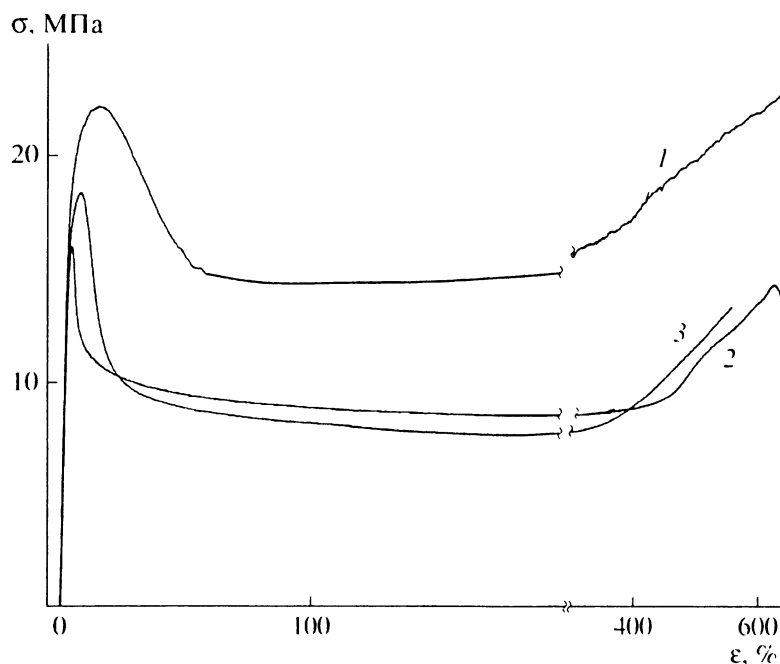


Рис. 1. Динамометрические кривые неотожженного ПП, полученные на воздухе (1) и в среде ТЭОС (2), а также сверхразветвленного ПЭОС (3). Скорость растяжения 10%/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационное поведение полимеров в средах сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС

Известно [2], что одноосное деформирование полимерной пленки в жидкой среде протекает по механизму крейзинга, когда жидкость проявляет адсорбционно-активные свойства по отношению к полимеру, т.е. полимер в ней практически не набухает, но жидкость эффективно его смачивает, понижая межфазную поверхностную энергию. Используемые в работе жидкие ПЭОС являются интересными наполнителями: с одной стороны они обладают низкой вязкостью, с другой – полифункциональны, иными словами существует возможность проведения полимераналогичных превращений с образованием новых соединений. Кремнийсодержащие алкоксипроизводные (сверхразветвленный ПЭОС и ТЭОС) имеют этоксигруппы и, вероятно, могут проявлять адсорбционно-активные свойства по отношению к полимерам. Различаются эти жидкости по вязкости более чем в 25 раз: динамическая вязкость ТЭОС составляет 0.7 сП, сверхразветвленного ПЭОС – 18.8 сП (при 25°C).

Установлено, что полимеры (ПП, ПЭВП и ПЭТФ) практически не набухают в сверхразвет-

ленном ПЭОС и ТЭОС. Степень набухания при температуре эксперимента (20–25°C) составила менее 1 мас. % для ПП и ПЭТФ и 2.0–3.5 мас. % для ПЭВП. При повышении температуры до 60°C набухаемость полимеров возрастала до 3.0–4.5 мас. %.

Были проведены динамометрические испытания с определенной скоростью деформирования образцов на воздухе и в жидких средах. Поскольку воздух не является ААС для всех исследованных полимеров, сравнивали динамометрические кривые, полученные на воздухе и в среде сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС. На рис. 1 показаны динамометрические кривые неотожженной пленки ПП, деформированной на воздухе и в этоксисилоксанах. Аналогичные кривые наблюдали и для других полимеров.

Обнаружено, что для всех исследованных полимеров в жидких средах существенно понижается предел вынужденной эластичности и напряжение стационарного развития деформации: в ТЭОС на 20–50%, в более вязкой среде сверхразветвленного ПЭОС – на 15–20% по сравнению со значениями, полученными на воздухе. Эти наблюдения указывают на то, что ТЭОС и сверхразветвленный ПЭОС действительно эффектив-

Таблица 1. Величины напряжений предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ ПЭТФ, изотактического ПП и ПЭВП, полученные из динамометрических кривых на воздухе и в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС

Полимер	Среда	$\sigma_{в.э}$ (МПа) при скорости деформирования, %/мин		
		10	100	500
ПЭТФ	Воздух	52.3	60.8	64.0
	ТЭОС	25.2	34.7	36.6
	Сверхразветвленный ПЭОС	40.3	54.0	53.3
ПП (неотожженный)	Воздух	22.2	25.0	26.8
	ТЭОС	16.1	21.8	24.2
	Сверхразветвленный ПЭОС	18.3	22.1	23.7
ПП (отожженный)	Воздух	35.3	39.1	34.6
	ТЭОС	24.8	30.0	33.5
	Сверхразветвленный ПЭОС	29.6	33.1	34.0
ПЭВП	Воздух	20.2	23.4	26.6
	ТЭОС	19.7	24.8	25.6
	Сверхразветвленный ПЭОС	19.0	25.9	28.0

но снижают межфазную поверхностную энергию полимеров и являются для них хорошими ААС.

В табл. 1 представлены значения напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ полимеров на воздухе и в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС при разной скорости деформации.

Разница между напряжениями предела вынужденной эластичности на воздухе и в жидких средах уменьшается с увеличением скорости растя-

жения для всех полимеров. Влияние скорости деформирования проявляется наиболее наглядно для ПП и ПЭВП, а именно, при скорости деформирования 500%/мин динамометрические кривые ПП и ПЭВП, полученные на воздухе, в ТЭОС и в сверхразветвленном ПЭОС, практически совпадают. Подавление процессов крейзообразования обусловлено тем, что скорость течения жидкостей к вершине растущей трещины в таких условиях меньше скорости распространения трещины по полимеру [9].

Таким образом, жидкий сверхразветвленный ПЭОС с определенными характеристиками (размером частиц 3–5 нм и вязкостью 18 сП) является крейзующим агентом и может создавать пористую структуру в полимерах.

Так как сверхразветвленный ПЭОС впервые использован в качестве крейзующей жидкости, естественно встает вопрос, какое его количество можно ввести в полимерную матрицу и как эта величина зависит от природы полимера и его структуры? Такими основными характеристиками пористых систем являются объемная пористость и размеры пор.

В работе были определены значения эффективной пористости полимерных пленок в ТЭОС и сверхразветвленном ПЭОС для различной степени деформации (рис. 2). Получение таких зависи-

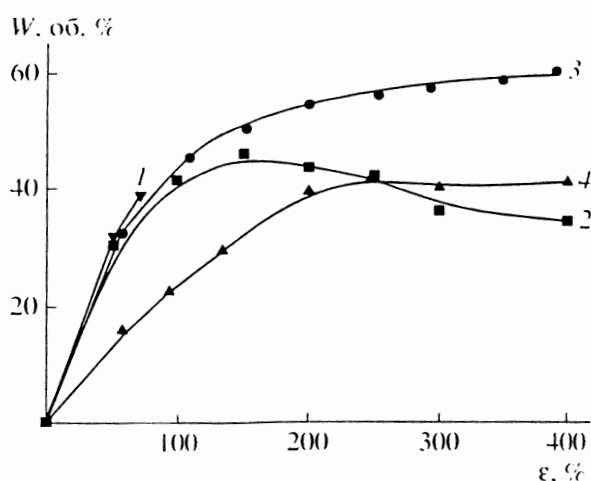


Рис. 2. Зависимость эффективной объемной пористости пленок ПЭТФ (1), неотожженного (2) и отожженного ПП (3), а также ПЭВП (4) от степени деформации в среде сверхразветвленного ПЭОС (1–3) и ТЭОС (4). Скорость деформирования 10%/мин.

мостей является важным, поскольку характер изменения объемной пористости от степени деформации может дать представление о механизме развития крейзинга. Видно, что для неотожженной пленки ПП характерна немонотонная экстремальная зависимость $W(\epsilon)$, и в области 150–200% достигается максимальное значение пористости, составляющее 45–50 об. % (рис. 2, кривая 2). Такой вид зависимости $W(\epsilon)$ обычно наблюдается для полимеров, деформация которых в ААС развивается по классическому механизму крейзинга [2]. Пористость пленок отожженного ПП и ПЭВП растет постоянно вплоть до разрывных удлинений, что характерно для деформации полимеров по делокализованному механизму крейзинга [2]. Максимальное заполнение пор в полимере жидкостью составляет 40–60 об. % (рис. 2, кривые 3, 4). Следует отметить, что объемная пористость пленки отожженного ПП в сверхразветвленном ПЭОС в 1.5 раза больше, чем в изопропанол; это свидетельствует об эффективности сверхразветвленного ПЭОС как крейзующего агента.

Действительно, микроскопические исследования подтвердили, что при растяжении пленок неотожженного ПП и ПЭТФ (рис. 3а) в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС происходит формирование классических крейзов: на микрофотографии наблюдается чередование областей крейзованного и блочного полимера.

Для деформированных отожженного ПП и ПЭВП на сколе видна структура (рис. 3б) без четко разделенных областей крейзов и блочного полимера, что характерно для делокализованного механизма крейзинга.

Отметим, что в среде сверхразветвленного ПЭОС зависимость пористости пленки ПЭВП имеет экстремальный характер и достигает своего максимального значения 25 об. % при деформации 150%. Однако микроскопические исследования свидетельствуют о деформировании ПЭВП по механизму делокализованного крейзинга. Такое поведение в ААС характерно для ПЭВП: ранее подобные зависимости пористости с максимумом получали, например, в среде изопропанола [10].

Таким образом, ТЭОС и сверхразветвленный ПЭОС являются хорошими адсорбционно-актив-

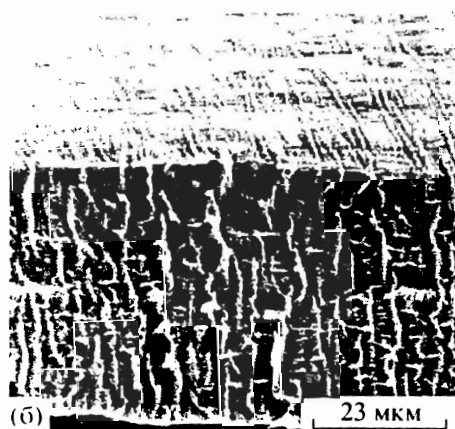


Рис. 3. Микрофотографии хрупких сколов пленок ПЭТФ, деформированной в ТЭОС на 70% (а), и ПЭВП, деформированной в сверхразветвленном ПЭОС на 200% (б).

ными средами (подобно известным алифатическим спиртам), и деформирование кристаллических (ПП, ПЭВП) и аморфных (ПЭТФ) твердых полимеров в этих средах протекает по механизму крейзинга. Максимальное заполнение пор достигается для пленки отожженного ПП и составляет порядка 60 об. %. В зависимости от природы и надмолекулярной структуры полимера можно реализовать два основных механизма крейзинга: классический и делокализованный.

Гидролиз сверхразветвленного ПЭОС в порах полимерной матрицы

В настоящей работе использовали реакции полимераналогичных превращений для вещества, внедренного в пористую полимерную матрицу. Напомним, что исследованные функциональные жидкости имеют в составе реакционноспособные этоксигруппы, благодаря которым в ходе гидро-

Таблица 2. Характеристики композитов отожженный ПП–сверхразветвленный ПЭОС до и после гидролиза

Условия гидролиза	Объемное заполнение сверхразветвленным ПЭОС, об. %	Содержание сверхразветвленного ПЭОС, мас. %		Остаток после отжига, мас. %
		до гидролиза	после гидролиза	
Кислотный	50	58	50	41
Щелочной	50	58	49	38

литической поликонденсации их можно легко перевести в твердые сшитые силикагели. Этот химический процесс и был использован в настоящей работе.

Пленки, наполненные сверхразветвленным ПЭОС и ТЭОС, в изометрических условиях и при комнатной температуре были выдержаны в парах 10%-ных водных растворов соляной кислоты или аммиака. В данном случае реакция протекала

непосредственно в порах полимера. Процесс гидролиза сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС в полимерной матрице контролировали методом ИК-спектроскопии. Появление на спектрах очень сильных полос в областях $800, 1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связи Si–O, что свидетельствует о наличии этоксициклоксанов в объеме полимера. После гидролиза полоса 960 см^{-1} , относящаяся к колебаниям Si–OC₂H₅, исчезает и появляются полосы $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (колебания Si–OH) и $1630, 3350\text{ см}^{-1}$ (деформационные и валентные колебания –OH соответственно); это указывает на протекание процессов гидролиза этоксигрупп до гидроксильных с образованием поликремневой кислоты.

В табл. 2 представлены сведения о количестве сверхразветвленного ПЭОС, включенном в матрицу из отожженного ПП в процессе вытяжки и после гидролиза. Данные по объемному и массовому содержанию сверхразветвленного ПЭОС в полимерной матрице подтверждают, что вещество полностью заполняет поры, образующиеся в процессе растяжения. Исходя из предложенного в литературе механизма гидролиза сверхразветвленного ПЭОС [6], по данным термогравиметрического анализа была рассчитана степень гидролиза. Оказалось, что она достигает 100%, и возможно протекание процессов внутри- и межмолекулярной конденсации гидроксильных групп.

Образующийся после гидролиза в порах силикагель – твердое вещество, способное предотвратить усадку полимеров, поэтому после снятия напряжения образцы сохраняли свои геометрические размеры. Отметим, что усадка образцов до гидролиза могла достигать 80–90%. На рис. 4а приведена микрофотография хрупкого скола силикатного образца ПП.

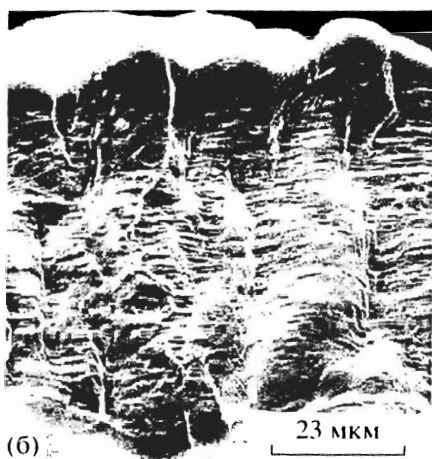


Рис. 4. Микрофотографии хрупких сколов пленки неотожженного ПП, деформированного в сверхразветвленном ПЭОС и гидролизованного в парах NH₃, до (а) и после обработки раствором HF (б).

Стабилизация высокодисперсной пористой структуры полимеров

Известно, что высокодисперсная структура в полимерах является очень лабильной, и удаление ААС из пор приводит к существенным структурным перестройкам, которые сопровождаются уменьшением объема пор вплоть до полного коллапса пористой структуры. Это свойство крейзованных матриц создает трудности для визуализации их структуры и морфологии прямыми микроскопическими методами. Один из способов стабилизации высокодисперсной структуры = летучую ААС, в которой проводили растяжение, заменить на другое, нелетучее вещество, например серу [11]. Однако в данном случае не удастся избежать определенных структурных перестроек полимера, связанных с изменением поверхностной активности вещества в порах. Другой способ – изменить агрегатное состояние ААС в объеме пор, например, за счет кристаллизации низкоплавких веществ, температура плавления которых ниже температуры стеклования (плавления) полимеров. Такой способ ранее был реализован при использовании в качестве ААС расплавов некоторых низкомолекулярных органических веществ: *n*-октадекана, генэйкозана, цетилового спирта и тридекановой кислоты [12].

В настоящей работе предложен оригинальный способ стабилизации высокодисперсной структуры полимера. Он заключается в изменении агрегатного состояния сверхразветвленного ПЭОС в объеме пор за счет гидролитической поликонденсации реакционноспособных этоксигрупп, которые можно легко перевести в твердые сшитые силикагели. Этот химический процесс и был использован в настоящей работе для стабилизации крейзованной структуры полимерной матрицы.

Для проверки предположения о стабилизирующей роли формируемого в порах силикагеля проведен следующий эксперимент. Полученные после гидролиза образцы обработаны раствором плавиковой кислоты. На рис. 4 даны микрофотографии хрупких сколов силикатного ПП образца до и после обработки. Видно, что в результате взаимодействия HF и силикагеля происходит полное удаление твердой фазы из крейзов полимеров, что, как мы и предполагали, приводит к коллапсу пористой структуры (рис. 4б).

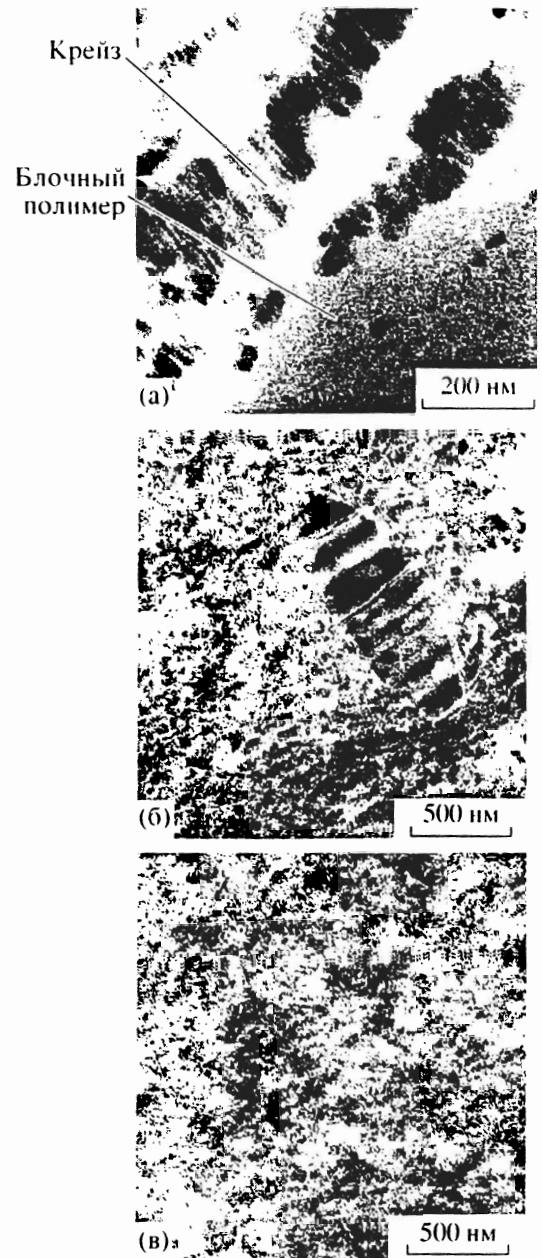


Рис. 5. Микрофотографии ультратонких срезов пленок неотожженного (а, б) и отожженного (в) ПП, деформированного в сверхразветвленном ПЭОС и гидролизованного в парах HCl.

Таким образом, сформированная в порах твердая фаза поликремневой кислоты действительно ограничивает подвижность тонких полимерных фибрилл и позволяет, вероятно, сохранить высокую дисперсность полимера. Проведенные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердили это предположение для случая, когда в качестве ААС использовали сверхразветвленный ПЭОС. На рис. 5 представлены микрофотографии ультратонких срезов

крейзованных пленок после гидролиза неотожженного и отожженного ПП.

Действительно, на фотографиях видна высокодисперсная структура полимера, состоящая из тончайших (5 нм) ориентированных полимерных тяжей (области белого цвета), между которыми, по-видимому, располагаются частицы твердого наполнителя (области темного цвета). При этом методами просвечивающей и сканирующей микроскопии было подтверждено, что при классическом крейзинге высокодисперсная структура полимера и формирующиеся частицы поликремневой кислоты локализованы только в крейзах, при делокализованном крейзинге – по всему объему полимера. Иными словами, после гидролиза исходная морфология крейзованных образцов сохраняется. Кроме того, в случае классического крейзинга внутри крейзов были обнаружены включения блочного полимера овальной формы размером не более 0.5–2.0 мкм (рис. 5б). Вероятно, они образовались вследствие неполного слияния соседних крейзов на стадии ушрения.

Превращение малолетучей адсорбционно-активной жидкости в твердое вещество непосредственно в объеме матрицы действительно способствует стабилизации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзинга. Этот подход к фиксации тонкой структуры крейзов в сочетании с высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией ультратонких срезов позволил визуализировать высокодисперсную структуру крейзованных полимеров.

При использовании летучего и подвижного ТЭОС из-за относительно низкого выхода силикагеля в процессе гидролиза предотвращение усадки полимера достигается за счет формирования на поверхности пленки слоя силикагеля. В объеме полимерной матрицы вследствие удаления ААС из пор происходят значительные структурные перестройки, сопровождающиеся коллапсом высокодисперсной структуры.

Итак, сверхразветвленный полиэтоксиплоксан является эффективной адсорбционно-активной средой для крейзинга твердых полимеров

различной природы и создания нанопористых структур с объемной пористостью до 60%.

Предлагаемые подходы могут быть использованы для создания гибридных наноматериалов с прогнозируемым комплексом физико-химических свойств на основе промышленных полимеров и функциональных дендритных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольнский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 575.
2. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. *Вольнский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
4. *Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 7. С. 28.
5. *Вольнский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
6. *Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 423.
7. *Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu., Muzafarov A.M.* ACS Symp. Book 729. 2000. Ch. 34. P. 503.
8. *Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина И.Б., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
9. *Ефимов А.В., Шерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
10. *Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1298.
11. *Kambour P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
12. *Volkov A.V., Mosevina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1311.