

УДК 541.64 : 539.37

**О ВЗАИМОСВЯЗИ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ
И МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В РЕЗИНАХ**

Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко

Релаксационные свойства резин — саженаполненных вулканизатов каучуков — определяются их структурой. Согласно представлениям Маллинса и Тобина [1], деформационные свойства саженаполненных резин могут быть описаны моделью, в которой каучуковая часть резины состоит из двух составляющих — «мягкой» и «твёрдой». Мягкая составляющая по структуре идентична ненаполненному сшитому каучуку, структура которого в наших работах [2—4] рассматривалась как состоящая из упорядоченной и неупорядоченной частей. Первая представляет собой совокупность элементов надмолекулярной структуры — упорядоченных микроблоков, связанных в единую пространственную структуру с неупорядоченной частью, состоящей из свободных полимерных цепей и сегментов.

Каргиным, Берестневой и Калашниковой [5] для многих каучуков были обнаружены надмолекулярные структуры. Эти структуры распадаются под действием механических напряжений и теплового движения с повышением температуры. Однако даже при высоких температурах молекулярная упорядоченность полностью не исчезает, так как остаются микрообласти (микроблоки) флуктуационной природы. Последние по своей природе напоминают области ближнего порядка в жидкостях, но отличаются большей устойчивостью в связи с тем, что отрезки цепей, входящих в микрообласти, ориентированы преимущественно параллельно друг другу. Под твердой каучуковой составляющей наполненной резины следует понимать объем связанного, т. е. адсорбированного на частицах наполнителя слоя каучука [1, 6]. Этот адсорбированный слой каучука является менее эластичным и более жестким, чем каучук в мягкой составляющей [7]. Сажекаучуковая часть резины состоит из частиц наполнителя, образующих сетчатую пространственную структуру, и твердой составляющей каучука, связанной с частицами наполнителя адсорбционными связями.

В резинах процесс релаксации напряжения состоит из четырех основных релаксационных процессов: 1) ориентации и перемещения свободных сегментов цепных молекул, происходящих очень быстро, с временами релаксации 10^{-4} — 10^{-6} сек. при 20° ; 2) перегруппировки элементов надмолекулярной структуры с временами релаксации, находящимися в пределах 10 — 10^4 сек.; этот же процесс ответствен за процесс вязкого течения в линейных полимерах; 3) перегруппировки сетки, образованной частицами активного наполнителя — сажи, с временами релаксации 10^5 — 10^6 сек. при 20° ; 4) перегруппировки поперечных химических связей в цепях с временами релаксации 10^7 — 10^9 сек. при 20° . Эти основные процессы релаксации могут подразделяться на еще более простые.

Первые два процесса относятся соответственно к быстрой и медленной стадиям физической релаксации, происходящим в мягкой составляющей каучука. Предполагается, что быстрая стадия релаксации происходит в неупорядоченной части каучука, состоящей из свободных сегментов и цепей,

медленная — в упорядоченной части. Третий процесс происходит в саже-каучуковой части резины, четвертый относится к химической релаксации вулканизационной сетки резины.

В общем случае составной процесс релаксации напряжения при заданной деформации $\epsilon = \text{const}$ приближенно может быть выражен суммой экспонент

$$\sigma(t) = \epsilon \sum_{i=0}^n E_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где τ_i — некоторое главное время релаксации i -го механизма релаксации, входящего в некоторый дискретный спектр времен релаксации, E_i — коэф-

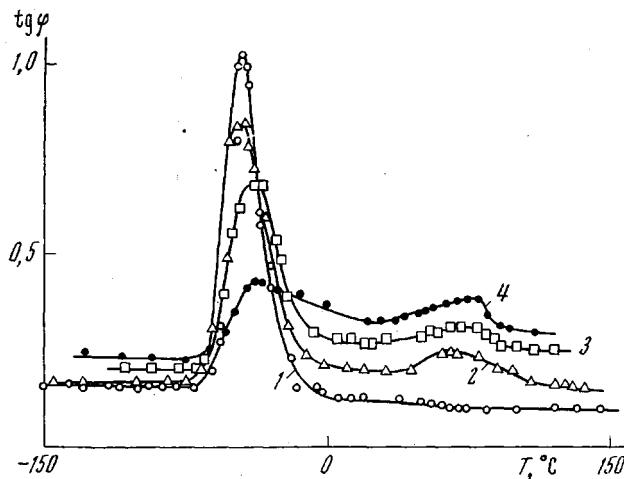


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\tg \varphi$ для резин из СКМС-10 с различным содержанием печной активной сажи:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40 об.% сажи

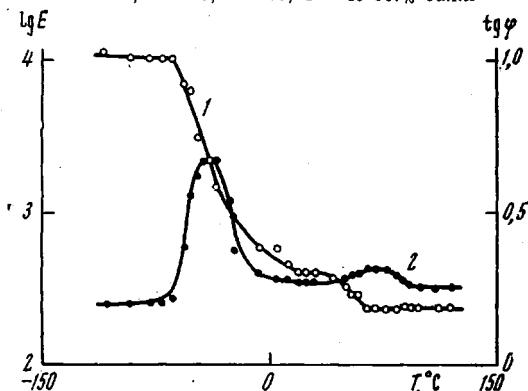


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма динамического модуля $\lg E$ (kG/cm^2) (1) и $\tg \varphi$ (2) резины из СКМС-10, содержащей 30 об.% сажи

фициент с размерностью модуля упругости, величина которого указывает на вклад i -го релаксационного процесса. Необходимо отметить, что каждый i -й релаксационный механизм характеризуется непрерывным спектром времен релаксации, распределенным около некоторого главного времени релаксации, поэтому приближенно рассматриваемый релаксационный процесс можно характеризовать главным или усредненным временем релаксации. Этот подход является структурно-физическими, так как позво-

ляет вскрыть сущность релаксационных процессов и оценить их вклад в процесс релаксации.

Быстрая стадия физической релаксации в ненаполненной и наполненной резине. Быстрая стадия физической релаксации протекает в неупорядоченной части каучуковой составляющей. Исследования проводили на резинах на основе диметилстирольного каучука СКМС-10 с различным содержанием печной активной сажи ПМ-70.

Быструю стадию релаксации изучали на маятниковом эластометре Кувшинского и Сидоровича [8] в интервале температур -150 – 150° . Длительность удара $\sim 0,01$ сек. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (рис. 1) получены как для ненаполненной резины, так и для наполненных резин с различным содержанием печной активной сажи марки ПМ-70 [9].

Для всех резин в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние наблюдается максимум механических потерь, связанный с резким изменением сегментальной подвижности макромолекул в процессе механического стеклования. С увеличением содержания сажи в резине высота этого максимума уменьшается, что обусловлено прежде всего уменьшением доли каучука в объеме резины. Следует отметить, что для наполненной резины, содержащей 20 об. % сажи, главная область релаксации проявляется при -48° , в то время как для резины, содержащей 30 об. % сажи, эта область проявляется при -43° , для резины с 40 об. % сажи – при -38° .

Температурная зависимость динамического модуля резко изменяется в области проявления процесса механического стеклования и в области высокотемпературной релаксации (рис. 2).

Введение сажи приводит к увеличению фона механических потерь при повышенных температурах. Кроме того, при температурах 70 – 80° наблюдается второй максимум механических потерь. Первый низкотемпературный максимум, наблюдаемый в области стеклования, как известно, связан с процессом быстрой стадии физической релаксации. В уравнении (1) это соответствует механизму релаксации $i = 0$ с постоянными τ_0 и E_0 , если, исходя из работы [10], предположить, что процесс релаксации, играющий основную роль в процессе стеклования полимера, может быть достаточно точно описан одним усредненным временем релаксации. Высокотемпературный максимум потерь связан с быстрой стадией физической релаксации в твердой составляющей ($i = 1$, $\tau = \tau_1$), так как для ненаполненной резины он не наблюдается. Можно предположить, что этот релаксационный процесс в твердой составляющей каучука соответствует процессу, аналогичному процессу стеклования.

Представляло интерес оценить энергию активации этих двух процессов релаксации по температурному положению максимумов механических потерь. Если максимум потерь наблюдается при $T = T_m$, где T_m – температура механического стеклования, зависящая от частоты деформации, то при этой температуре, согласно [11], имеет место условие

$$\omega\tau \approx \sqrt{\frac{1-K^2}{K^2}} = \beta, \quad (2)$$

где τ – время релаксации при $T = T_m$, ω – круговая частота при периодических деформациях (при ударной деформации вводится эквивалентная частота $\omega = \pi / \Delta t$, Δt – время удара); K – коэффициент морозостойкости, равный 0,1 при T_m [12], а следовательно, $\beta = 10$. Так как в наших опытах $\Delta t = 0,01$ сек., то $\tau = \tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ сек. при $T = T_m$. Далее известно, что время релаксации выражается известной формулой

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \quad (3)$$

где B_i – предэкспоненциальный коэффициент i -го процесса, U_i – энергия

активации i -го процесса релаксации, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Из этой формулы рассчитывается энергия активации i -го процесса, если известны B_i и τ_i при $T = T_m$.

В мягкой составляющей наполненной резины механизм быстрой стадии физической релаксации полимеров можно представить себе как процесс, обусловленный подвижностью свободных сегментов. За время протекания быстрой стадии (доли секунды) упорядоченные микрообласти не успевают распадаться и поэтому ведут себя как целое. Согласно данным [4] для сегмента $B_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ сек. Учитывая, что время релаксации $\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ сек., при $T = T_m$ получим, что энергия активации U_0 процесса стеклования ($i = 0$) равна 10,1 ккал/моль.

Таблица 1

Релаксационные характеристики быстрых стадий
релаксации исследуемых резин ($B_0 = B_1 = 5 \cdot 10^{-12}$ сек.,
 $\omega t = 10$)

Содержание сажи, об.%	Низкотемпературный максимум стеклования, °C	U_0 , ккал/моль	Высокотемпературный максимум, °C	U_1 , ккал/моль
0	—48	10,1	—	—
20	—48	10,1	65	15,1
30	—43	10,4	72	15,6
40	—38	10,6	80	15,9

В саженаполненной резине (рис. 1) процесс высокотемпературной релаксации ($i = 1$) связан с разрушением сажекаучуковых структур [13]. Если принять, что для релаксации напряжения в твердой компоненте кинетической единицей является сегмент, то $B_1 \approx 5 \cdot 10^{-12}$ сек. Время релаксации τ_1 при температуре максимума T_m' , как и для низкотемпературного максимума при T_m , равно $3,2 \cdot 10^{-2}$ сек. Энергия активации U_1 этого релаксационного процесса, рассчитанная по уравнению (3), равна 15,5 ккал/моль и относится к молекулярной подвижности свободных сегментов в твердой каучуковой компоненте. Данные об этих двух релаксационных процессах для резин с различным содержанием сажи приведены в табл. 1.

Медленные стадии релаксации напряжения в ненаполненной и наполненной резинах. В наших прежних работах [3] для саженаполненной резины из бутадиенстирольного каучука СКС-30А было показано, что следующие за быстрой медленные стадии релаксации напряжения приближенно характеризуются пятью временами релаксации, которые могут быть обозначены как $\tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$ и τ_6 . В экспериментах по релаксации напряжения [3] времена τ_0 и τ_1 при температурах выше 20° не наблюдаются, так как быстрая стадия физической релаксации протекает в доли секунды.

Обработка экспериментальных данных по релаксации напряжения проводилась графическим методом Тобольского — Мураками и Бартенева — Брюханова [14—16]. Этот метод основан на том, что в сложном релаксационном процессе участвуют различные релаксационные механизмы, которые характеризуются своими временами релаксации. Релаксацию напряжения измеряли на релаксометре конструкции, разработанной в Московском государственном педагогическом институте, в интервале температур 20—100° и деформации растяжения 25%.

Обработка данных показала, что и в случае саженаполненной резины из СКМС-10 кривая релаксации напряжения описывается суммой пяти экспонент ($i = 2, 3, 4, 5, 6$).

Для определения энергии активации U_i отдельных релаксационных процессов медленной стадии из формулы (3) необходимо знать предэкспоненциальный коэффициент B_i . Так как для медленных релаксационных

процессов B_i неизвестно, то определяли температурный коэффициент времени релаксации $\alpha_i = d \ln \tau_i / d(1/kT)$. Если в рассматриваемом температурном интервале энергия активации не зависит от температуры, то температурный коэффициент α_i совпадает по величине с энергией активации U_i . Так как в большинстве случаев энергия активации имеет слабую или сильную зависимость от температуры, то температурный коэффициент времени релаксации определяет энергию активации с некоторым приближением.

По его величине можно ориентировочно судить о механизме процесса. В ряде случаев, сравнивая энергии активации других процессов, имеющих один и тот же механизм, температурный коэффициент времени релаксации можно отождествлять с энергией активации.

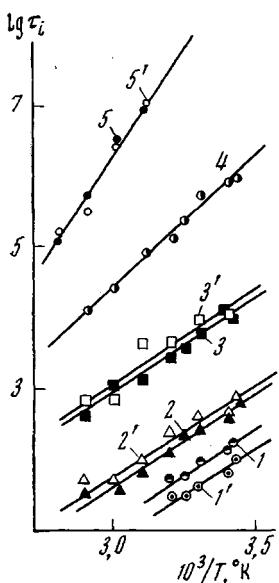


Рис. 3

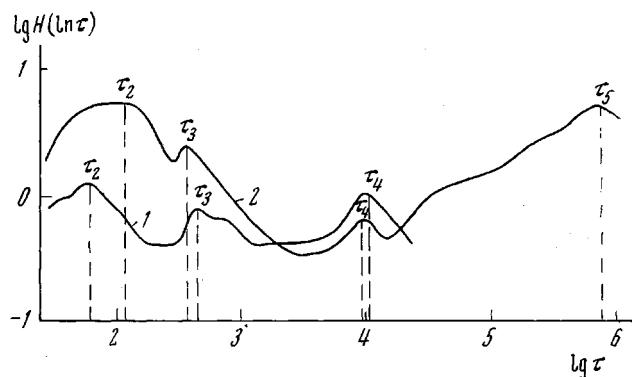


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $lg \tau_i$ от обратной абсолютной температуры для резины из СКМС-10, наполненной 20 об.% сажи ($1-5$) и ненаполненной резины ($1'-5'$) с временами релаксации τ_2 ($1, 1'$), τ_3 ($2, 2'$), τ_4 ($3, 3'$), τ_5 (4) и τ_6 ($5, 5'$)

Рис. 4. Непрерывные спектры времен релаксации ненаполненной (1) и наполненной 20 об.% сажи (2) резины из СКМС-10 при 20° ($\varepsilon = 25\%$). Штриховыми вертикальными прямыми отмечены соответствующие дискретные времена релаксации

Температурный коэффициент времени релаксации отдельных процессов релаксации определялся из угла наклона зависимостей $lg \tau_i$ от обратной абсолютной температуры (рис. 3) с использованием формулы (3). Температурный коэффициент времени релаксации первых трех процессов релаксации (τ_2, τ_3, τ_4) имеет одно и то же значение — 12 ккал/моль. Эти процессы относятся, как будет видно ниже, к релаксации в упорядоченной части мягкой компоненты. Температурный коэффициент времени релаксации следующего процесса релаксации ($i=5$) равен 17,2 ккал/моль и относится к сажекаучуковой части, связанной с перегруппировкой сажевых частиц. Температурный коэффициент времени релаксации самого медленного процесса релаксации α_6 равен 30 ккал/моль и совпадает с данными Тобольского [16] по энергии активации химической релаксации, связанной с перегруппировкой поперечных химических связей вулканизационной сетки. В этом случае можно считать, что $\alpha_6 = U_6$. Температурный коэффициент пятого процесса релаксации ($\alpha_5 = 17,2$ ккал/моль) близок к истинному значению энергии активации U_5 , так как по величине он занимает промежуточное положение между энергиями активации процессов физической и химической релаксации.

Для интерпретации полученных данных по релаксации напряжения была проведена обработка экспериментальных результатов и для ненаполненной резины. В этом случае кривая релаксации напряжения описывается суммой четырех экспонент ($i = 2, 3, 4, 6$). Процесс релаксации $i = 5$

отсутствует. Как следует из рис. 3, первые три процесса ($i = 2, 3, 4$) не наполненной резины соответствуют тем же трем процессам в саженаполненной резине. Следующий процесс релаксации в ненаполненной резине отсутствует, поэтому $E_5 = 0$. Для саженаполненной резины этот процесс релаксации связан, очевидно, с процессом перегруппировки частиц наполнителя.

Наблюдаемый процесс релаксации напряжения можно описать непрерывным спектром времен релаксации. В этом случае уравнение релаксации напряжения имеет вид [16, 17].

$$\sigma(t) = \varepsilon E(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau, \quad (4)$$

где функция $H(\ln \tau) = \tau E(\tau)$ — непрерывный спектр времен релаксации; функция $H(\ln \tau) d \ln \tau$ определяет вклад релаксирующих элементов с временами релаксации, лежащими в интервале от $\ln \tau$ до $\ln \tau + d \ln \tau$, причем τ изменяется от 0 до ∞ и, следовательно, $\ln \tau$ от $-\infty$ до $+\infty$, что соответствует пределам интегрирования. Расчет непрерывного спектра времен релаксации приводится по известным формулам второго приближения Шварцля и Ставермана [17, 18]

$$H(\ln \tau) \cong \left\{ -\frac{dE(t)}{d \ln t} + \frac{d^2E(t)}{d(\ln t)^2} \right\}_{t=2\tau} \quad (5)$$

Как видно из рис. 4, в случае ненаполненной резины (кривая 1) непрерывный спектр времен релаксации имеет три максимума, которые почти точно соответствуют рассчитанным трем дискретным временам релаксации — τ_2 , τ_3 , τ_4 . Непрерывный спектр времен релаксации не содержит максимума, соответствующего химической релаксации, так как при этой температуре время химической релаксации больше времени наблюдения. Для наполненной резины из СКМС-10 непрерывный спектр времен релаксации при 20° содержит четыре максимума, которые также соответствуют дискретным временам релаксации τ_2 , τ_3 , τ_4 и τ_5 . Аналогичные результаты были нами получены на наполненной резине из СКС-30А [19].

Таким образом, можно сделать вывод, что первые три процесса медленной стадии релаксации напряжения относятся к медленной стадии физической релаксации мягкой компоненты, следующий процесс (τ_5) — к релаксации в сажекаучуковой компоненте, самый длительный процесс (τ_6) — к химической релаксации пространственной сетки.

Обсуждение результатов

Анализ приведенных данных показывает, что в саженаполненной резине быструю стадию релаксации можно характеризовать двумя главными временами релаксации — τ_0 и τ_1 . Первый релаксационный механизм отчетливо проявляется при низких температурах, в частности при температуре механического стеклования, и связан с подвижностью свободных сегментов цепей мягкой составляющей каучука. Этот механизм, характеризуемый усредненным временем релаксации τ_0 , наблюдается как в наполненной, так и в ненаполненной резине.

Второй релаксационный механизм быстрой стадии связан с временем релаксации τ_1 , большим, чем τ_0 . Он наблюдается только в саженаполненной резине. Соответствующий максимум механических потерь наблюдается при высокой температуре. Можно предположить, что при этой температуре проявляется подвижность сегментов полимерных цепей, находящихся в твердой составляющей каучука. Этот процесс происходит еще без перестройки в целом сажевой структурной сетки.

Таблица 2

**Релаксационные характеристики резины на основе СКМС-10,
содержащей 20 об. % сажи, при 20°**

Составляющие резины	Релаксационные характеристики												
	τ_0	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	U_0	U_1	α_2	α_3	α_4	
	сек.							ккал/моль					
Каучуковая	1,6·10 ⁻⁴	—	1,3·10 ²	4,2·10 ²	1,1·10 ⁴	—	—	10	—	12	12	12	—
Сажекаучукова	—	6·10 ⁻¹	—	—	—	7,2·10 ²	—	—	15,1	—	—	—	17,5
Вулканизированная сажка	—	—	—	—	—	—	6·10 ³	—	—	—	—	—	30

Следует отметить, что в твердой составляющей времяя релаксации τ_1 мало, но энергия активации этого процесса релаксации U_1 относительно велика. Она выше, чем температурный коэффициент времени релаксации медленной стадии физической релаксации мягкой компоненты каучука (табл. 2).

Следующая за быстрой медленная стадия физической релаксации состоит из широкого спектра элементарных релаксационных процессов, который приближенно может быть выражен по меньшей мере тремя временами релаксации. Эти три времени релаксации характеризуются одним и тем же температурным коэффициентом времени релаксации (12 ккал/моль). Этот температурный коэффициент времени релаксации $\alpha_{2,3,4}$ можно ориентировочно принять за энергию активации ($U_{2,3,4}$) медленной стадии физической релаксации, так как по порядку величины он характерен для энергии активации процессов физической релаксации и вязкого течения линейных полимеров [3, 19]. Необходимо отметить, что максимумы на кривой непрерывного спектра времен релаксации (рис. 4) совпадают практически с дискретными — τ_2, τ_3, τ_4 .

Так как температурный коэффициент времени релаксации этих трех процессов имеет одну и ту же величину, то можно предположить, как это было сделано нами в предыдущих работах [3], что все эти более элементарные процессы физической релаксации определяются каким-то одним механизмом и связаны с одной и той же кинетической единицей — сегментом. В то же время значения коэффициентов B_2, B_3 и B_4 при расчете их из формулы (3) оказываются значительно большими, чем коэффициент $B_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ сек. Поэтому было предложено рассматривать медленную стадию физической релаксации как многоступенчатый процесс перестройки надмолекулярной структуры под действием теплового движения и напряжения. Для упорядоченных микрообластей надмолекулярной структуры, если их считать кинетическими единицами процесса релаксации, температурный коэффициент времени релаксации должен быть на два — три порядка выше вследствие их громоздкости. Поэтому следует предположить, как и в случае вязкого течения, что разрушение и образование упорядоченных микрообластей происходит путем индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Так как этот процесс многократный, то время жизни упорядоченных микрообластей велико по сравнению с временем оседлой жизни свободных сегментов. Ввиду того, что разрушение упорядоченных микрообластей происходит посегментально, значения температурного коэффициента времени релаксации всех трех элементарных процессов медленной стадии физической релаксации относительно малы и одинаковы. То, что процесс медленной стадии физической релаксации характеризуется не одним, а по крайней мере тремя временами релаксации, свидетельствует о том, что имеются

упорядоченные микрообласти различных размеров, точнее, имеется спектр размеров упорядоченных микрообластей.

Если в мягкой составляющей энергия U_0 быстрой стадии релаксации соответствует примерно 10 ккал/моль, то для медленной стадии температурный коэффициент ($\alpha_{2,3,4} \approx U_{2,3,4}$) составляет 12 ккал/моль. Для быстрой стадии релаксации предэкспоненциальный член B_0 в формуле (3) для времени релаксации свободного сегмента равен $5 \cdot 10^{-12}$ сек., для медленной стадии физической релаксации предэкспоненциальные члены в формуле для времени релаксации сегмента составляют: $B_2 = 10^{-7}$, $B_3 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ и $B_4 = 10^{-5}$ сек.

Таким образом, медленная стадия физической релаксации мягкой компоненты связана с двумя типами кинетических единиц. Один тип — сегменты, которым соответствует небольшая величина температурного коэффициента времени релаксации, другой тип — микроблоки, которым соответствуют большие величины постоянных B_2 , B_3 и B_4 .

Как уже указывалось выше, энергия активации U_1 для быстрой стадии процесса релаксации в твердой компоненте больше, чем $U_{2,3,4}$ процесса медленной стадии физической релаксации мягкой компоненты. Это можно объяснить тем, что сегменты в твердой составляющей (τ_1) вследствие адсорбционного взаимодействия сажи с полимером находятся в более упорядоченном (ориентированном) состоянии, чем связанные сегменты (τ_2 , τ_3 , τ_4), входящие в микроблоки мягкой составляющей. Такие представления согласуются с данными работ Липатова [20] и Малинского [21].

Более длительный процесс релаксации (τ_5) в наполненной резине связан с сажекаучуковой компонентой, отсутствующей в ненаполненной резине. Относительно более высокие значения главного времени релаксации τ_5 и температурного коэффициента времени релаксации ($\alpha_5 = U_5 = 17,2$ ккал/моль) указанного процесса релаксации обусловлены процессом перестройки сажевой структурной сетки.

Самый длительный процесс релаксации, характеризуемый временем релаксации τ_6 , относится к химической релаксации вулканизационной сетки и имеет место как в наполненной, так и в ненаполненной резине.

Выводы

1. В саженаполненной резине проявляется семь главных релаксационных механизмов, причем два первых относятся к быстрым, остальные — к медленным релаксационным процессам.

2. Процессы быстрой стадии релаксации «мягкой» и «твёрдой» компонент саженаполненной резины связаны с сегментальной подвижностью полимера и отличаются друг от друга величиной энергии активации. Сегмент мягкой компоненты обладает большей подвижностью, чем сегмент твердой компоненты.

3. Три первых процесса медленной стадии релаксации относятся к медленной стадии физической релаксации мягкой компоненты каучука, обусловленной перестройкой надмолекулярной структуры каучука. Следующий процесс относится к релаксации в сажекаучуковой компоненте, а самый длительный процесс — к химической релаксации вулканизационной сетки.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mullins, N. Tobin, Proc. 3rd Rubber Techn. Conf., London, 1954, p. 397; J. Appl. Polymer Sci., 9, 2993, 1963.
2. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А10, 400, 1968.
3. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., А12, 368, 922, 1970.
4. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., А12, 794, 1970.

5. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
6. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., 24, 121, 1962.
7. С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1969, 127.
8. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
9. В. П. Зуев, В. В. Михайлов, Производство сажи, «Химия», 1965.
10. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1261, 1939.
11. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., 1, 1309, 1959.
12. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18; Высокомолек. соед., 4, 66, 1962.
13. Н. М. Лялина, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., Б10, 510, 1968.
14. A. Tobolsky, K. Mirkamali, J. Polymer Sci., 40, 443, 1959.
15. Г. М. Бартенев, А. В. Брюханов, Уч. записки МГПИ им. В. П. Потемкина, 56, 109, 1960; Докл. АН СССР, 113, 1046, 1957.
16. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
17. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, «Химия», 1963.
18. F. Schwarzl, A. Staverman, Physica, 18, 791, 1952.
19. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Докл. АН СССР, 201, 1190, 1971.
20. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
21. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.