

УДК 541.64:539.2

**СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПЫ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРОВ СО СЛОЖНЫМ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ СОСТАВОМ**

*B. A. Гречановский, И. Я. Поддубный*

Приведены данные по свойствам растворов эластомеров, содержащих надмолекулярные образования различного строения. Описаны способы выделения таких образований, включая методы статического растворения и аналитического центрифугирования.

Рассмотрена взаимосвязь между геометрическим строением, гидродинамическими и термодинамическими свойствами надмолекулярных образований в растворах.

Большинство эластомеров наряду с отдельными макромолекулами содержат более или менее стабильные агрегаты макромолекул, которые оказывают существенное влияние на свойства сырых каучуков, сажевых смесей и вулканизатов, полученных на их основе [1—3]. Макромолекулы, входящие в такие агрегаты, могут быть соединены как химическими (микрогели), так и физическими (ассоциаты) связями. В первом случае полимеры содержат структурные образования, температура разложения которых не ниже температуры разложения отдельных макромолекул; во втором — полимеры содержат нестабильные надмолекулярные образования \*. Оба этих типа полимеров мы будем называть полимерами со сложным молекулярным составом в отличие от полимеров, состоящих из несвязанных линейных и слаборазветвленных макромолекул. Методы характеристики молекулярного строения последних основаны на изучении равновесных свойств их разбавленных растворов [4—6].

В то же время изучение различных структурных параметров полимеров со сложным молекулярным составом в растворе (например средних ММ, ММР и др.) встречает ряд трудностей из-за неопределенности этих понятий для систем, имеющих непрерывный спектр структурных единиц — от линейных макромолекул до частиц визуальных размеров, состоящих из большого числа связанных макромолекул, а также из-за нестабильности растворов этих полимеров. При изучении строения таких полимеров в блочном состоянии широко используются методы электронной микроскопии, рентгенографии и др., однако применение классических методов исследования строения макромолекул в растворе для изучения строения надмолекулярных образований развито недостаточно.

В данной работе приведены экспериментальные данные, полученные при изучении свойств растворов ряда эластомеров, имеющих сложный мо-

\* Иногда при изучении свойств разбавленных растворов полимеров вместо термина «надмолекулярные образования» используют термин «кластерные (т. е. ровидные) структуры». Судя по использованию этого термина в литературе, к кластерным структурам относят дискретные структуры — полимерные частицы различного строения, имеющие очень высокую молекулярную массу (обычно  $M > 10^7$ ), а по размерам занимающие промежуточное положение между размерами отдельных макромолекул и частицами визуальных размеров. Термины «надмолекулярное образование» и «полимерная микрочастица», «дискретное структурное образование» (частица) в данном изложении являются синонимами.

**Исследованные системы полимер – растворитель и результаты изучения свойств растворов**

Полимер	Способ получения	Статическое растворение, 25°				После разрушения «гель-фазы»	
		растворитель	время растворения, часы	содержание гель-фракции, %	[η] <sub>3</sub>	содержание нерастворимой части, %	[η] <sub>бр</sub>
Цис-полиизопрен 1	Полимеризация в растворе под влиянием различных комплексных катализаторов	Гексан	72	32	3,5	0,9	2,7
Цис-полиизопрен 2		»	72	56	1,8	5,8	1,0
Сополимер этилена с пропиленом (55:45) *		»	72	11	1,58	0,6	1,69
Цис-полибутадиен 1 линейного строения	То же + реакция молекулярного скачка	Толуол	72	<0,5	2,50	<0,2	2,50
		θ-Растворитель	72	<0,5	1,13	<0,2	1,13
Цис-полибутадиен 2	Получен с применением π-аллильного комплекса	Толуол	72	9,2	2,66	3,3	2,44
		θ-Растворитель	72	15,1	0,85	—	0,78
Цис-полибутадиен 3	Полимеризация в растворе	Толуол	72	32	2,25	0,8	2,06
		θ-Растворитель	60	63	0,91	—	—
Сополимер бутадиена со стиролом (81:19)	Полимеризация в растворе	Толуол	28	<0,5	2,3	—	2,3
		Октан	28	76	—	1,1	—
Сополимер бутадиена со стиролом (70:30)	Полимеризация в эмульсии	Толуол	24	0,5	2,4	—	2,4
		Октан	24	11,5	—	0,6	—
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом (60:40)		Метилэтилкетон	72	14,4	1,80	1,0	1,97
НК		θ-Растворитель	72	27	—	—	—
		Толуол	260	21,3	7,2	—	—
		Гексан	120	82,5	4,7	0,8	4,8

\* Аморфный по данным рентгеноструктурного анализа.

2\*

лекулярный состав; описаны некоторые новые методические приемы и проанализированы стандартные методы исследования макромолекул в растворе с точки зрения получения данных по характеристике надмолекулярных образований.

Перечень изученных систем полимер – растворитель приведен в таблице.

При растворении полимеров использовали два способа – статическое растворение, методика которого описана в [7], и растворение с неконтролируемым перемешиванием растворов до полного перехода всего полимера

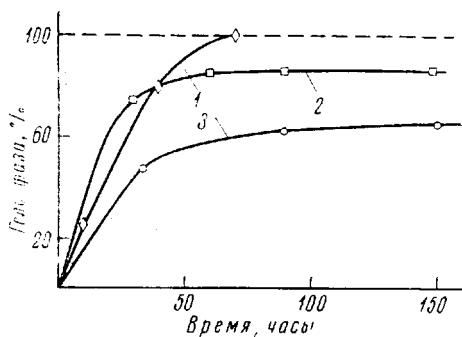


Рис. 1. Кинетика статического растворения каучуков:

1 – цикло-полибутадиен линейного строения – толуол; 2 – цикло-полибутадиен, содержащий надмолекулярные образования – толуол; 3 – цикло-полизопрен, имеющий сложный молекулярный состав – гексан

в раствор. В первом случае обычно получали прозрачные растворы и отдельно – гель-фракцию; во втором, – как правило, получали мутные растворы коллоидного типа, содержащие иногда частицы визуальных размеров.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$ , определяли в вискозиметрах Уббелоде; седиментационные опыты проведены на ультрацентрифугах Spinco и Phewe, оснащенных оптикой Филпота – Свенссона с фазоконтрастной пластиинкой.

**Кинетика статического растворения.** При статическом растворении полимеров, состоящих из линейных или слаборазветвленных макромолекул, в растворителях заметно выше  $\theta$ -температуры (для линейных макромолекул) происходит их самопроизвольный переход в раствор, скорость которого определяется скоростью диффузии (рис. 1, кривая 1). Иной характер носит растворение эластомеров, имеющих сложный молекулярный состав; было установлено, что в тех же условиях имеет место только ограниченное растворение соответствующих эластомеров.

При рассмотрении явления статического растворения эластомеров, имеющих сложный молекулярный состав, следует учитывать два фактора: хотя, как было показано в [8], система полимерная частица – хороший растворитель является однофазной, и, соответственно, переход в раствор частиц практически любой геометрии является термодинамически выгодным, однако их самопроизвольный переход в раствор ограничивается существованием взаимных контактов различной природы между макромолекулами, входящими в частицы, и разностью плотностей частиц и данного растворителя.

Для макроскопических областей (например, содержащихся в частично вулканизованных эластомерах) причиной разделения при растворении является разность плотностей полимера и растворителя. В то же время переход в раствор частиц невизуальных размеров ( $<10 \text{ мкм}$ ), содержащихся в полимерах, ограничивается наличием определенного количества контактов между ними. Роль контактов могут играть полярные взаимодействия, редкие химические связи, физические зацепления и т. д. В результате возникает сложная макроскопическая набухшая структура (макрогель), из которой в большей или меньшей степени могут экстрагироваться свободные макромолекулы исследуемого полимера [3].

Дискретные структурные образования в соответствии с изложенной выше схемой самоизвольно в раствор не переходят, образуя непрерывную квазистабильную «гель-фазу», поэтому полимеры, имеющие сложный молекулярный состав, часто называют гель-содержащими. На рис. 1 приведены типичные кривые кинетики статического растворения различных полимеров, а в таблице – данные по содержанию геля, полученные при статическом растворении.

Часть полимера, перешедшая в раствор при статическом растворении высокомолекулярных соединений со сложным молекулярным составом (золь-фракция), состоит в основном из линейных и слаборазветвленных макромолекул.

**Распад «гель-фазы» и определение содержания частиц.** При перемешивании, нагревании или других воздействиях связи между частицами разрушаются, и они переходят в раствор, который мы будем называть раствором брутто-каучука.

Для всех указанных выше систем полимер – растворитель мы наблюдали распад квазистабильной «гель-фазы», сопровождающийся освобождением дискретных частиц. При этом для *цис*-полиизопрена и статистических сополимеров бутадиена со стиролом достаточно использовать интенсивное встряхивание растворов; для НК необходимо введение в раствор активных добавок; для некоторых образцов *цис*-полибутадиена и сополимеров бутадиена с акрилонитрилом требуется предварительное (перед растворением) вальцевание исходных полимеров в мягких условиях; для сополимеров этилена с пропиленом требуется нагревание растворов до 80–85°.

В большинстве случаев после разрушения «гель-фазы» образуются стабильные растворы. Исключение составляют эластомеры с высоким содержанием «нерастворимой части»; под этим термином будем понимать общее содержание в полимерах относительно крупных частиц (>100 мкм), которое определяли фильтрованием 1%-ных растворов, полученных после разрушения «гель-фазы», через плотный капрон марки 70 (таблица). При хранении растворов такие частицы выделяются в виде осадка.

Плотность структурных образований в растворе обычно выше, чем плотность отдельных макромолекул, поэтому растворы полимеров, содержащих надмолекулярные образования, имеют характерный вид: в растворителях при  $T > \theta$  (для линейных макромолекул) эти полимеры дают мутные растворы. Для наблюдения этого эффекта не следует выбирать растворители, предельно хорошие в отношении термодинамических свойств к данному полимеру.

После распада квазистабильной «гель-фазы» содержание частиц можно определить методом ультрацентрифугирования. Ранее было показано, что микрогели, образующиеся при эмульсионной полимеризации, седimentируют в виде отдельных «быстрых» пиков (рис. 2, а, кривая 1) [9].

Как известно из теории седиментационного анализа, площадь под соответствующим пиком на седиментационной диаграмме пропорциональна содержанию данного компонента в полимере, поэтому применение аналитического ультрацентрифугирования в данном случае позволяет сразу определять весовую долю частиц  $G$  в полимере по уравнению

$$G = \int_{x_a}^{\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx / \int_{x_m}^{\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx, \quad (1)$$

где  $x_m$  – координата мениска (см. рис. 2, а).

Однако для большинства исследуемых полимеров, в частности для всех полимеров, полученных в присутствии металлоорганических катализаторов, надмолекулярные образования, содержащиеся в полимерах, не регистрируются на седиментационных диаграммах в виде отдельных пиков, а происходит только уменьшение площади под градиентной кривой за счет непрерывного осаждения частиц в процессе центрифугирования (рис. 2, а,

кривая 2). Отсутствие выраженных максимумов на градиентной кривой свидетельствует о необычайно большой полидисперсности структурных образований по скорости осаждения, что является характерной чертой указанных полимеров и осложняет выделение и характеристику этих образований. Для нахождения общего содержания частиц в таких полимерах мы

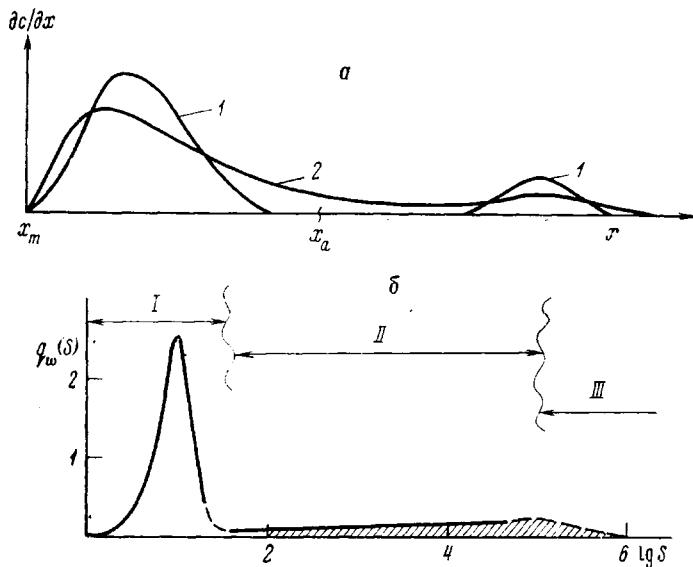


Рис. 2. а – Седиментационные диаграммы растворов полимеров, содержащих структурные образования различного состава ( $x$  – смещение от оси вращения); б – распределение по скоростям седиментации для образца цис-полиизопрена, растворитель – гексан; заштрихованная область составляет 26% от общей площади под кривой; I – отдельные макромолекулы; II – агрегаты макромолекул, III – частицы визуальных размеров.  $dc/dx$  и  $q_w(S)$  выражено в относительных вес. долях

применили методику, основанную на сравнении площадей под экспериментальными диаграммами для исследуемого и стандартного образца, заведомо не содержащего частиц; в этом случае

$$G = 1 - \int_{x_m}^{\infty} \frac{dc}{dx} dx / \int_{x_m}^{\infty} \left( \frac{dc}{dx} \right)_0 dx, \quad (2)$$

где функция  $(dc/dx)_0$  описывает форму градиентной кривой стандартного полимера, а  $dc/dx$  – исследуемого. Такая методика позволяет сравнить результаты определения содержания частиц, полученные методами статического растворения и аналитического ультрацентрифугирования, а также проанализировать состав золь-фракции.

Оказалось, что гель-фракция всегда содержит некоторое количество отдельных макромолекул. При этом в полимерах, содержащих частицы с большим индексом набухания, при статическом растворении в ячейке остается сравнительно небольшая доля отдельных макромолекул (5–10%), а в раствор уходит также небольшая доля частиц. Таким образом, для полимеров этого типа при статическом растворении происходит заметное разделение исходного полимера на структурные образования и отдельные макромолекулы. В полимерах, содержащих частицы с малым индексом набухания, разделение является менее селективным.

Опыт показывает, что в зависимости от способа получения эластомеров соотношение между содержанием частиц и отдельных макромолекул может

изменяться в широких пределах; в качестве примера на рис. 2, б приведено распределение по константам седиментации одного из исследованных образцов *цис*-полиизопрена, полученное при помощи комбинации методов препартивного и аналитического ультрацентрифугирования.

Данные по характеристической вязкости исследованных систем полимер — растворитель приведены в таблице. При расчете  $[\eta]$  надмолекулярных структур использовали следующее соотношение:

$$[\eta]_{\text{бр}} = (1 - G) [\eta]_z + G [\eta]_x, \quad (3)$$

справедливость которого была подтверждена прямыми измерениями  $[\eta]_{\text{бр}}$ ,  $[\eta]_z$  и  $[\eta]_x$  на образцах *цис*-полиизопрена (индексы означают: бр — брутто-каучук, з — золь-функция и  $x$  — надмолекулярные образования).

Как видно из таблицы, в большинстве случаев  $[\eta]_z$  выше, чем  $[\eta]_{\text{бр}}$ . Отсюда следует, что в этих случаях характеристическая вязкость структурных образований, несмотря на их очень высокую молекулярную массу, меньше вязкости линейных и слаборазветвленных макромолекул.

К настоящему времени описаны два типа геометрии первичных частиц, образующихся в процессе синтеза эластомеров: микрочастицы сеточного строения, имеющие тетрафункциональные узлы разветвления [8] (рис. 3, а) и микрочастицы звездообразного строения (рис. 3, б, в); последние часто содержат плотное ядро. Связывание первичных частиц может приводить к образованию более сложных, в частности, полиядерных структур [10].

Аналогичные структуры могут возникать также в результате образования устойчивых физических связей между отдельными макромолекулами.

Среди исследованных полимеров *цис*-полиизопрен и *цис*-полибутадиен содержат структурные образования, представляющие собой полиядерные полимер-катализаторные частицы звездообразного строения [10]. В сополимерах этилена с пропиленом образование частиц может быть связано с явлениями кристаллизации и ассоциации между макромолекулами, содержащими длинные этиленовые последовательности [11]. Известно, что в эмульсионных каучуках микрочастицы имеют сеточное строение [8]. Что касается НК, то, несомненно, в данном случае ассоциация макромолекул связана с наличием в них полярных протеиновых групп [12], однако о геометрическом строении структурных образований сведений нет.

**Индекс набухания «гель-фазы».** Достаточная механическая устойчивость «гель-фазы» позволяет определять ее индекс набухания, который зависит от набухания отдельных частиц и их взаимного расположения [3]. В свою очередь, равновесный индекс набухания частиц определяется их геометрическим строением. Весовой индекс набухания с частиц сеточного строения (рис. 3, а), гидродинамическое поведение которых в растворе эквивалентно поведению сфер постоянной плотности, может быть выражен по уравнению Эйнштейна через их характеристическую вязкость

$$\sigma = 40 \rho_s [\eta]_x, \quad (4)$$

где  $\rho_s$  — плотность растворителя.

Легко показать, что для безъядерной звезды (рис. 3, в), индекс набухания связан с характеристической вязкостью отдельных макромолекул и их общим количеством в звезде  $x$  следующим соотношением:

$$\sigma = \frac{4\pi N_A}{3\Phi} \rho_s [\eta]/x, \quad (5)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\Phi$  — константа Флори.

Предполагая, что для набухания микрочастиц сеточного строения справедливо известное уравнение Флори — Ренера [4] и используя уравнение (4), получаем следующее приближенное соотношение для определения ве-

личины  $M_c$  (рис. 3, а):

$$M_c^{\frac{3}{5}} = 40\rho_p \left( \frac{V\rho_p}{0.5-\mu} \right)^{\frac{2}{5}} [\eta]_x, \quad (6)$$

где  $\rho_p$  — плотность полимера.

По величине индекса набухания и по данным, рассчитанным из уравнений (4) и (5), можно судить об упаковке частиц в «гель-фазе».

Из изложенного видно, что прямое применение уравнения Флори — Ренера для определения величины  $M_c$  в «гель-фазе» полимеров, имеющих сложный молекулярный состав, не имеет физического смысла. Аналогично использование данных статического растворения для расчета индекса сшивания и других параметров сеточных структур (в рамках теории золь-гель анализа) является некорректным [3].

**Молекулярная масса и размеры надмолекулярных образований.** Из существующих абсолютных методов определения молекулярных масс для изучения надмолекулярных образований применимы только два: скоростная седиментация и светорассеяние. Применение этих методов позволило установить, что молекулярная масса частиц эмульсионных микрогелей лежит в интервале  $10^7$ — $5 \cdot 10^8$ , а размеры частиц составляют  $(2\text{--}5) \cdot 10^3$  Å [13, 14]. Данные, полученные при изучении микрогелей, образующихся в процессах растворной полимеризации, показывают, что в этом случае частицы имеют большую молекулярную массу ( $M \approx 10^9$ — $10^{10}$ ). Молекулярная масса дискретных микрокристаллитов, возникающих в растворах кристаллизующихся полимеров, также составляет  $10^9$ — $10^{10}$ , при этом степень кристалличности не превышает 1% [15].

**Характеристическая вязкость**  $[\eta]_x$  надмолекулярных образований.  $[\eta]_x$  существенно зависит от геометрии соединения отдельных макромолекул. Используя метод расчета, примененный в [6], можно показать, что зависимость характеристической вязкости сферически симметричной полимерной частицы от числа  $x$  входящих в нее макромолекул в общем виде можно выразить уравнением

$$[\eta]_x = \text{const} [\eta] x^{a-\delta(x)} \quad (7)$$

Здесь  $a$  — показатель степени в зависимости  $[\eta] = f(M)$  для линейных макромолекул в данном растворителе, а функция  $\delta(x)$  определяется конкретным строением частиц; в уравнении (7) не учитываются объемные эффекты. Для статистически разветвленных макромолекул, не содержащих циклов  $\delta(x) = 1/4$  (при  $x \gg 1$ ); в этом же приближении для монодисперсных безъядерных частиц звездообразного строения (рис. 3, в) уравнение (7) принимает вид [7]

$$[\eta]_x = 14.5 [\eta] x^{a-1.5} \quad (8)$$

Отсюда следует, что при  $x \gg 1$  характеристическая вязкость таких частиц убывает с увеличением  $x$ , т. е. их молекулярной массы.

Рассматривая уравнение (8) совместно с уравнением (5), получаем систему уравнений для определения характеристической вязкости (молекулярной массы) и числа отдельных макромолекул, входящих в структурные образования звездообразного строения.

**Функция распределения плотности внутри объема частицы**  $\rho(r)$ . Функция  $\rho(r)$ , связанная с геометрическим строением частиц, является важной физической характеристикой надмолекулярных образований. Например, для сеточных структур с фиксированным расстоянием между узлами распределение плотности по объему является равномерным (рис. 4, а); для частиц звездообразного строения функция  $\rho(r)$  имеет экстремальный характер (рис. 4, в); для частиц с явно выраженным ядром и рыхлой оболочкой функция  $\rho(r)$  может иметь более сложный вид.

Очевидно, характер распределения плотности внутри объема частицы влияет на термодинамические и гидродинамические свойства полимерных

клубков надмолекулярных образований в растворе. Поэтому определение равновесного индекса набухания и характеристической вязкости частиц можно использовать для изучения распределения плотности в объеме частицы и, соответственно ее геометрического строения. Легко показать, что при равной  $[\eta]_x$  частицы с наименьшими размерами ядра имеют наибольший индекс набухания (рис. 4, б). Изменение молекулярной массы частиц

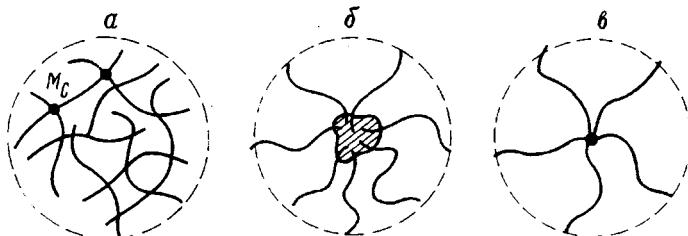


Рис. 3. Схематическое изображение сложных надмолекулярных образований, образующихся в процессах эмульсионной (а) и гетерогенной полимеризации в растворе (б) и безъядерная звезда (в)

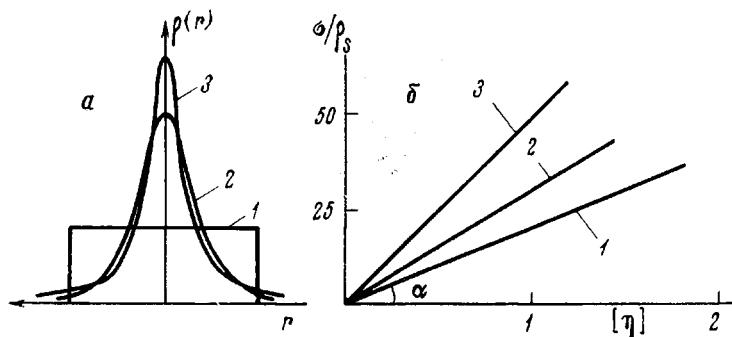


Рис. 4. а – Распределение плотности в объеме полимерного клубка: 1 – сфера постоянной плотности, 2, 3 – макромолекулярный клубок в  $\theta$ - и в «хорошем» растворителях; б – соответствующие зависимости  $\sigma - [\eta]_x$  для сферически симметричных клубков различного строения

при сохранении их гомологии (т. е. характера распределения плотности) соответствует движению по лучу, исходящему из начала координат в системе  $\sigma - [\eta]_x$  (рис. 4, б).

Средняя молекулярная масса и характеристическая вязкость нефракционированных полимеров, имеющих сложный молекулярный состав. Анализ уравнения (8) показывает, что при больших значениях  $x$  характеристическая вязкость частиц является величиной очень малой по сравнению с  $[\eta]$  отдельных макромолекул, поэтому в тех случаях, когда в уравнении (3) второй член значительно меньше первого,  $[\eta]$  нефракционированных полимеров со сложным молекулярным составом является малоинформативной величиной. То же самое относится и к молекулярной массе таких же нефракционированных полимеров; в зависимости от степени отделения частиц при подготовке полимера к измерениям (фильтрование, препаративное центрифugирование и т. д.) мы можем получать различные значения средней молекулярной массы при практически одинаковом значении характеристической вязкости. Отмеченная особенность сильно осложняет характеристику строения полимеров, имеющих сложный молекулярный состав по данным измерений их свойств в растворе. Полная молекулярная характеристика таких полимеров должна включать функцию распределения по молекулярным массам, учитывающую оба компонента полимеров – отдельные макромолекулы и структурные образования. Важным молекулярным параметром этих полимеров является также характер распреде-

ления плотности в объеме частиц (или их геометрическое строение) и устойчивость частиц.

При первичной характеристике молекулярного строения полимеров, имеющих сложный молекулярный состав, можно ограничиться данными по средней молекулярной массе отдельных макромолекул, общему содержанию структурных образований, их геометрии и устойчивости.

**Заключение.** Структурные образования, содержащиеся в эластомерах, имеют молекулярную массу примерно в интервале  $10^7$ – $10^{10}$ , а их размеры —  $\sim 10^3$ – $5 \cdot 10^4$  Å. Увеличение молекулярной массы структурных образований до величины более  $10^{10}$  приводит к появлению в растворах соответствующих эластомеров частиц визуальных размеров. Устойчивость исследуемых растворов зависит от конкретного строения надмолекулярных образований.

В шкале молекулярных масштабов линейные макромолекулы и надмолекулярные образования перекрывают две соседние примерно равные области. Проведенное рассмотрение показывает, что применение и определенная модификация традиционных методов исследования строения отдельных макромолекул в растворе позволяют получить ценную информацию о строении сложных молекулярных образований — надмолекулярных структур (полимерных частиц).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
27 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. A. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. E. W. Duck, Rubber Chem. and Technol., 43, 1451, 1970.
3. B. A. Гречановский, Каучук и резина, 1974, № 11, 4.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
5. B. H. Цветков, B. E. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. B. A. Гречановский, Успехи химии, 38, 2194, 1969; Rubber Chem. and Technol., 45, 519, 1972.
7. B. A. Гречановский, И. Я. Поддубный, Л. С. Иванова, Высокомолек. соед., А15, 889, 1973; Rubber Chem. and Technol., 46, 1256, 1973.
8. A. I. Medalia, J. Polymer Sci., 6, 433, 1951.
9. V. E. Shashoua, R. G. Beamen, J. Polymer Sci., 33, 101, 1958.
10. B. A. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б16, 875, 1974.
11. B. Fisa, J. F. Revol, R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., Phys. ed., 12, 2309, 1974.
12. E. C. Gregg, Jr., J. H. Macey, Rubber Chem. and Technol., 46, 47, 1973.
13. W. S. Bahary, L. J. Bsharah, J. Polymer Sci., 6, А-1, 2819, 1968.
14. А. В. Подалинский, И. Я. Поддубный, Каучук и резина, 1974, № 2, 3.
15. C. Picot, G. Weill, J. Polymer Sci., Phys. ed., 12, 1733, 1974.