

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 6

УДК 541.64:532.135

## ФИБРИЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ В СМЕСИ С АМОРФНЫМИ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА С СОПОЛИАМИДОМ

*Т. И. Аблазова, М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов,  
Б. В. Ярлыков, А. В. Юдин*

Имея относительно близкие вязкости расплава, полиоксиметилен (ПОМ) и сополиамид (СПА) при смешении (во всем диапазоне составов) образуют смеси, отличающиеся по вязкостным и эластическим свойствам расплавов от свойств исходных полимеров. Характер кривой вязкость — состав определяется напряжением сдвига. Для экструдатов смесей наблюдается 3–10-кратное разбухание струи после выхода из капилляра. Полученные данные объясняются возникновением явления специфического волокнообразования, заключающегося в том, что при экструзии указанных смесей через капилляр ПОМ образует в матрице СПА сотни тысяч ультратонких волокон, ориентированных вдоль оси экструзии.

Многокомпонентные полимерные системы в настоящее время нашли достаточно широкое применение [1]. Смеси полимеров, как правило, термодинамически несовместимы, совместимые полимеры составляют исключение [2]. Однако, несмотря на многофазность полимерных систем, полимеры в результате смешения существенно влияют друг на друга, что проявляется в коренном изменении их тонкой и надмолекулярной структуры, термодинамических, физико-механических и других свойств. Благодаря этому смешение полимеров представляет эффективный метод модификации их свойств и получения изделий с новыми заданными свойствами [3, 4].

С научной и практической точек зрения несомненный интерес представляет исследование реологических свойств расплавов смесей полимеров [5–8], которые паряду с другими факторами определяют режимы переработки смесей и свойства готовых изделий.

В работах [9–11] исследованы реологические свойства расплавов смесей полиоксиметиленов (ПОМ) с сополиамидами (СПА) в области низких напряжений  $\tau$  и градиентов скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$ , существенно отличающихся от реальных условий переработки смесей.

Цель данной работы — изучение вязкостных свойств расплавов смесей ПОМ — СПА в широком диапазоне  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ , а также влияния режимов течения на микроструктуру получаемых экструдатов.

Объектами исследования служили смеси сополимера формальдегида с 2% 1,3-диоксолана (ПОМ) и СПА, представляющего собой сополимер капролактама (44%), гексаметиленадипината (37%), гексаметиленсебацинат (19%). ПОМ использовали в виде высокодисперсного порошка со средним размером частиц 53 мкм. В качестве стабилизирующих добавок к ПОМ применяли 0,5 вес.% дициандиамида, 0,5 вес.% антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол). СПА использовали в виде гранул. Характеристическая вязкость в ДМФА при 150° составляла 0,56 и 0,27 для ПОМ и СПА соответственно;  $\tau$ . пл. — 171 и 165° по данным ДТА для ПОМ и СПА. Содержание СПА в смесях меняли от 0 до 100 вес.%. Подробно исследовали свойства и микроструктуру экструдатов смесей с соотношением ПОМ : СПА = 60 : 40, 30 : 70, 20 : 80, выбранных на основании результатов работы [9], согласно

которым для этих составов характерно наиболее существенное изменение термодинамических и структурных свойств полимеров в смеси по сравнению со свойствами исходных компонентов. Для остальных смесей получали зависимости вязкость — состав в области  $\tau = (0,89-5,76) \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>. Смешение полимеров осуществляли по методике [12]. Исследование вязкостных свойств расплавов указанных систем проводили на капиллярных вискозиметрах постоянных давлений МВ-2 при

Таблица 1

Размеры капилляров

Капилляр, №	Диаметр капилляра D, мм	Длина капилляра L, мм	L/D	Капилляр, №	Диаметр капилляра D, мм	Длина капилляра L, мм	L/D
1	0,500	22,8	22,8	5 **	1,056	1,1	1,0
2 *	0,786	7,9	10,0	6	1,118	46,6	41,6
3	0,992	5,0	5,0	7	1,800	39,3	21,9
4	1,000	22,5	22,5	8	3,000	79,7	26,6

\* Данные по течению расплавов смесей через капилляр 2 получены на микровискозиметре МВ-2.

\*\* Капилляр 5 применяли с целью оценки влияния L/D на микроструктуру экструдатов смесей.

Примечание.  $\tau = 2,7 \cdot 10^4 - 3,2 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>;  $\dot{\gamma} = (1,2-5,0) \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup>.

190° и КВПД-2 при 170, 190 и 210°. Размеры капилляров, диапазон напряжений и скоростей сдвига приведены в табл. 1.

Обработку экспериментальных данных проводили по общепринятой методике так, что определяли  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  на стенке капилляра. Среднеквадратическая ошибка среднего арифметического при определении  $[\eta]$  и  $\dot{\gamma}$  составляла  $\pm 5\%$  (при доверительной вероятности 0,95). Характер образующейся структуры экструдата, полученного в определенных условиях, наблюдали в тонких поперечных или продольных срезах в поляризационном микроскопе МИН-8. Для получения срезов отрезок экструдата длиной 1 см заливали эпоксидной смолой в желатиновой капсуле и ставили в термостат на 48 час. для затвердевания. С помощью пьезоэлектрического ультрамикротома УМТП-2 получали срезы толщиной 10–15 мкм. Срезы рассматривали (в поляризованном свете) в микроскопе (увеличения 57–420) и фотографировали. При этом СПА был (почти во всех случаях) совершенно темным в поле микроскопа, на его фоне четко выделялись структурные образования ПОМ. Кроме того, визуально под микроскопом исследовали пучки волокон, полученные после отмычки СПА из экструдата и распределенные в иммерсионной жидкости. Экстрагирование СПА проводили в аппарате Сокслета этиловым спиртом при 75°. Длительность удаления СПА зависела от размеров и условий получения экструдата.

**Вязкостные свойства.** Обработка экспериментальных данных (с учетом плотности расплава и входовых поправок) показала, что как для исходных полимеров, так и для исследованных смесей, данные, полученные на различных вискозиметрах, удовлетворительно ложатся в каждом случае на одну кривую течения, инвариантную относительно размеров капилляров (рис. 1). Отдельные участки кривых течения аппроксимируются известным степенным уравнением  $\dot{\gamma} = k\tau^n$ . Значения показателя  $n$  приведены в табл. 2.

Обращает на себя внимание резкое изменение режима течения расплавов смесей ПОМ — СПА по сравнению с исходными компонентами в области высоких напряжений сдвига. Ряд авторов [5, 7, 8] указывает на специфические особенности свойств расплавов смесей, которые трудно предсказать, зная вязкость и эластические свойства отдельных компонентов. Это относится и к исследованным в данной работе смесям ПОМ — СПА. Имея относительно близкие значения вязкостей расплава, ПОМ и СПА при смешении образуют системы, резко отличающиеся по вязкостным и эластическим свойствам расплавов от тех же свойств исходных полимеров (рис. 2, 3). Из рис. 2 видно, что характер кривой  $\eta = f(\text{состав})$  определяется напряжением сдвига: при  $\tau < 6,30 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> кривые лежат выше значений вязкостей расплавов ПОМ и СПА. В области напряжений

сдвига, превышающих  $6,30 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>, характер зависимости вязкость — состав коренным образом меняется: кривые лежат ниже значений вязкостей расплавов ПОМ и СПА, имеют минимум в области ~80%-ной концентрации СПА. Кроме того, при высоких напряжениях сдвига для ра-

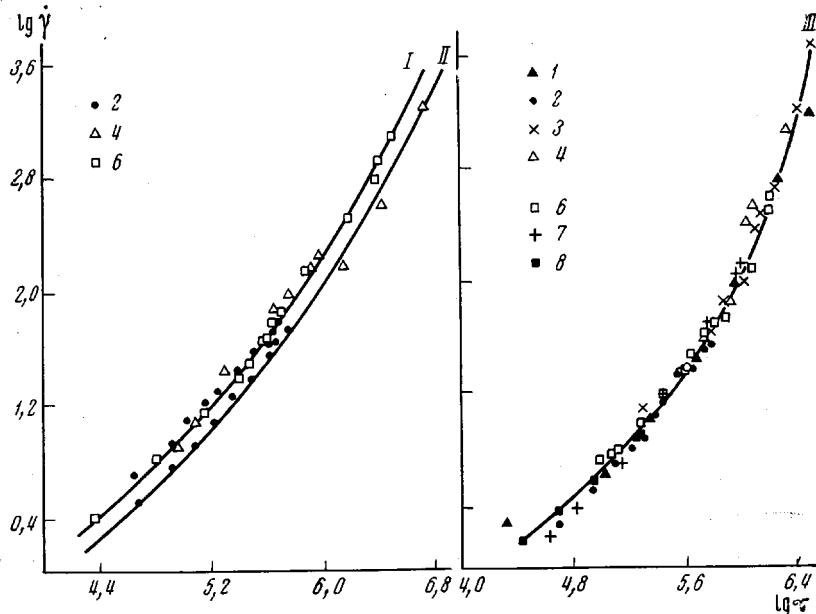


Рис. 1. Кривые течения расплава ПОМ (I); СПА (II) и смеси ПОМ+70% СПА (III) при 190°. Здесь и на рис. 3 цифры у точек — номера капилляров в табл. 2

сплавов смесей резко выражена аномалия вязкости (рис. 3). Так, если в диапазоне  $\tau \cdot 10^{-5} = 1,2 - 6,3$  дин/см<sup>2</sup> вязкости расплавов ПОМ и СПА уменьшаются в ~3 раза, то для смесей ПОМ — СПА с соотношениями 60 : 40, 30 : 70 и 20 : 80 в 17, 57 и 38 раз соответственно. В этом аспекте исследованные смеси ведут себя при течении подобно некоторым наполненным полимерам [13, 14] или полимерам с узким МВР, когда, начиная

Таблица 2

Режим течения расплавов ПОМ, СПА и их смесей

$\tau \cdot 10^{-5}$ , дин/см <sup>2</sup>	n				
	100% ПОМ	100% СПА	ПОМ+40% СПА	ПОМ+70% СПА	ПОМ+80% СПА
0,16—2,51	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0
2,51—42,59	1,3	1,3	1,8	1,7	1,8
42,59—39,81	1,7	1,7	2,7	4,0	3,0

с определенного напряжения сдвига, более высокомолекулярные фракции полимера переходят в высокоэластическое состояние, за счет чего резко падает вязкость расплава или раствора [15]. Описанное поведение расплавов смесей ПОМ — СПА в первую очередь, вероятно, связано с изменением фазового состояния, формы, размеров и характера распределения областей ПОМ в расплаве смеси, что, как будет показано ниже, подтверждается результатами исследования микроструктуры экструдатов смесей, полученных при высоких напряжениях сдвига.

По температурной зависимости вязкости расплава исследуемых систем были вычислены значения кажущейся энергии активации вязкого течения  $E$ , которые составили 12–15 ккал/моль. Это означает, что в области температур 190–210°, когда оба полимера находятся в вязкотекучем состоянии, текучесть смесей определяется СПА ( $E_{\text{СПА}}=12–15$  ккал/моль;  $E_{\text{ПОМ}}=7–9$  ккал/моль).

Для расплавов смесей ПОМ–СПА потери давления на входе в капилляр небольшие: входовые поправки составляют один радиус  $R_k$  при низких

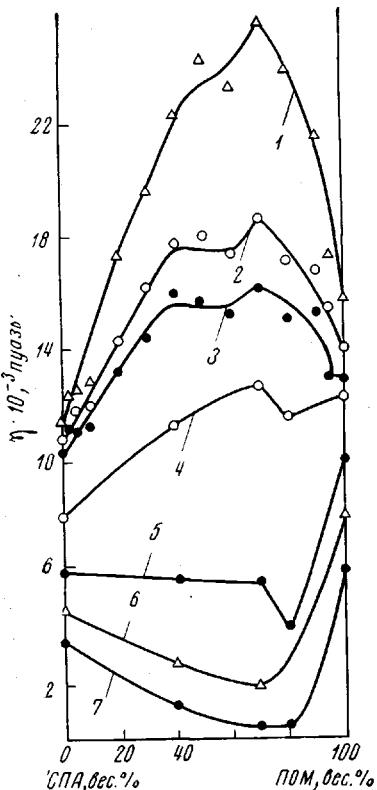


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости расплавов смесей от состава при  $\tau \cdot 10^{-5}=1,27$  (1), 3,93 (2); 5,44 (3); 6,30 (4); 12,59 (5); 19,95 (6) и 31,62 дин/см<sup>2</sup> (7)

Рис. 3. Влияние напряжения сдвига на вязкость расплава смеси ПОМ+70% СПА при 190°

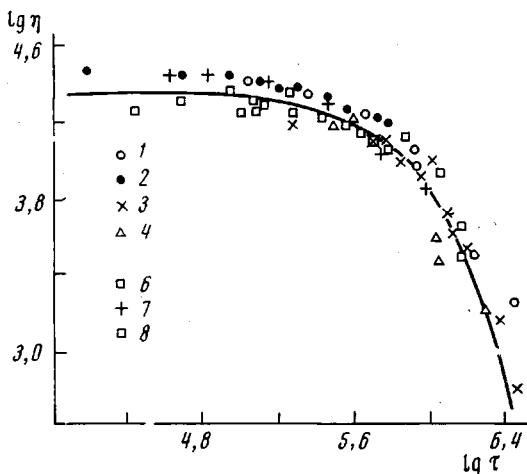


Рис. 3

напряжениях сдвига и два-три радиуса при высоких  $\tau$  (табл. 3). Однако при течении через капилляр расплавы смесей в отличие от исходных полимеров способны накапливать большие упругие деформации, что выражается в трех-четырехкратном разбухании расплава после выхода из капилляра (кроме образцов, полученных при 170°).

С увеличением степени дисперсности исходного порошкообразного ПОМ разбухание усиливается. Так, например, если средний диаметр частиц порошка ПОМ составляет 2 мкм, выходящая струя расплава смеси ПОМ–СПА раздувается в ~10 раз по сравнению с диаметром капилляра и имеет молочно-белый цвет.

В работе [12] было показано, что при экструзии или при растяжении в определенных условиях расплавов смесей полимеров, существенно различающихся по скорости кристаллизации, степени кристалличности или температуре плавления, быстро кристаллизующийся компонент смеси образует сотни тысяч очень тонких волокон (диаметром ~1 мкм и менее) практически бесконечной длины. Наиболее показательные результаты были получены на смесях ПОМ–СПА. Отмеченные выше характерные особенности вязкоэластических свойств расплавов смесей ПОМ–СПА и определяются в первую очередь описанным явлением специфического

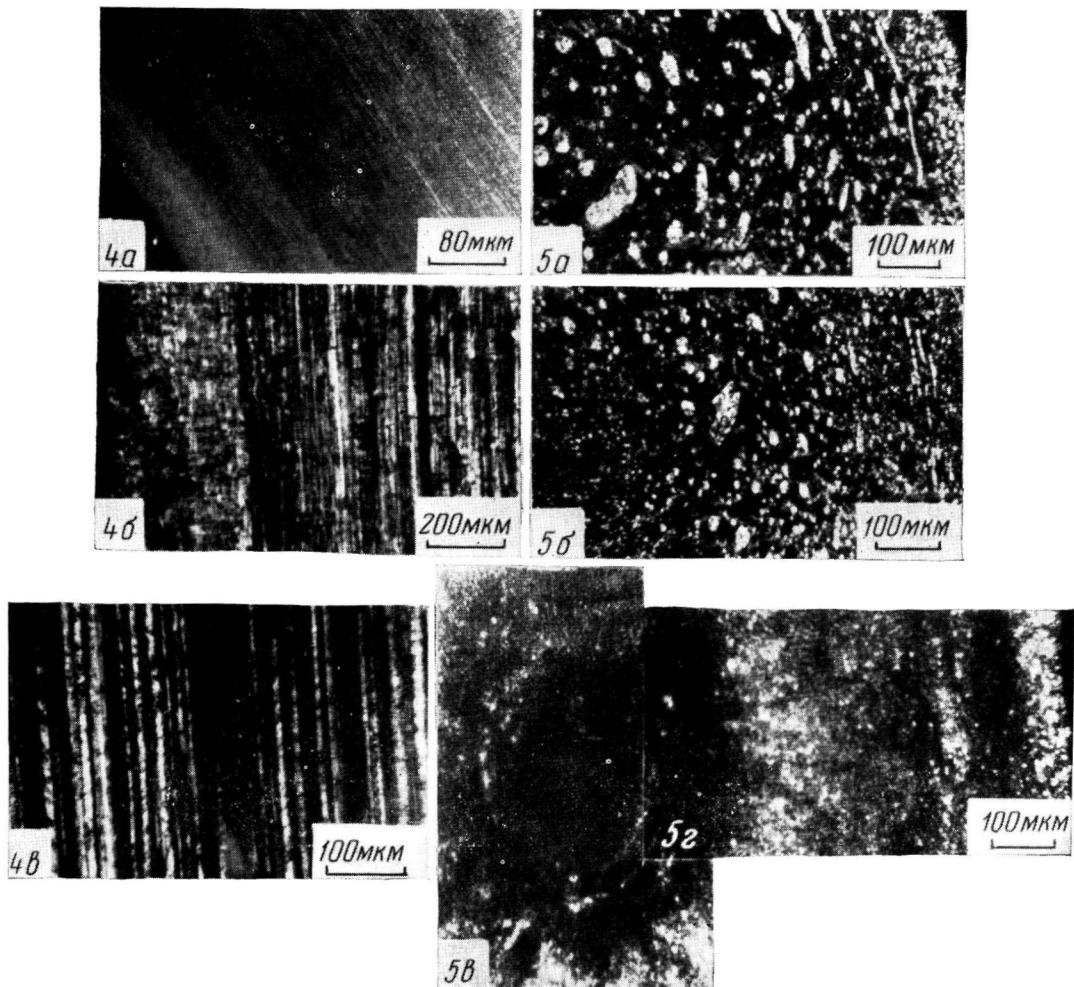


Рис. 4. Микрофотографии продольных срезов экструдатов исходного ПОМ (а) и смесей ПОМ + 70% СПА (б) и ПОМ + 80% СПА (в), полученных при  $190^\circ$ ;  $D=1,056$  мм;  $L=1,1$  мм и  $\tau \cdot 10^{-6}=6,0$  (а); 1,41 (б) и 12,0 дин/см<sup>2</sup> (в)

Рис. 5. Влияние напряжения сдвига на микроструктуру экструдатов смесей ПОМ + 70% СПА (поперечные срезы), полученных при  $D=1,0$  мм;  $L=22,5$  мм и  $\tau \cdot 10^{-5}=5,4$  (а); 8,5 (б); 21,0 дин/см<sup>2</sup> (в, г) – центр и край экструдата соответственно

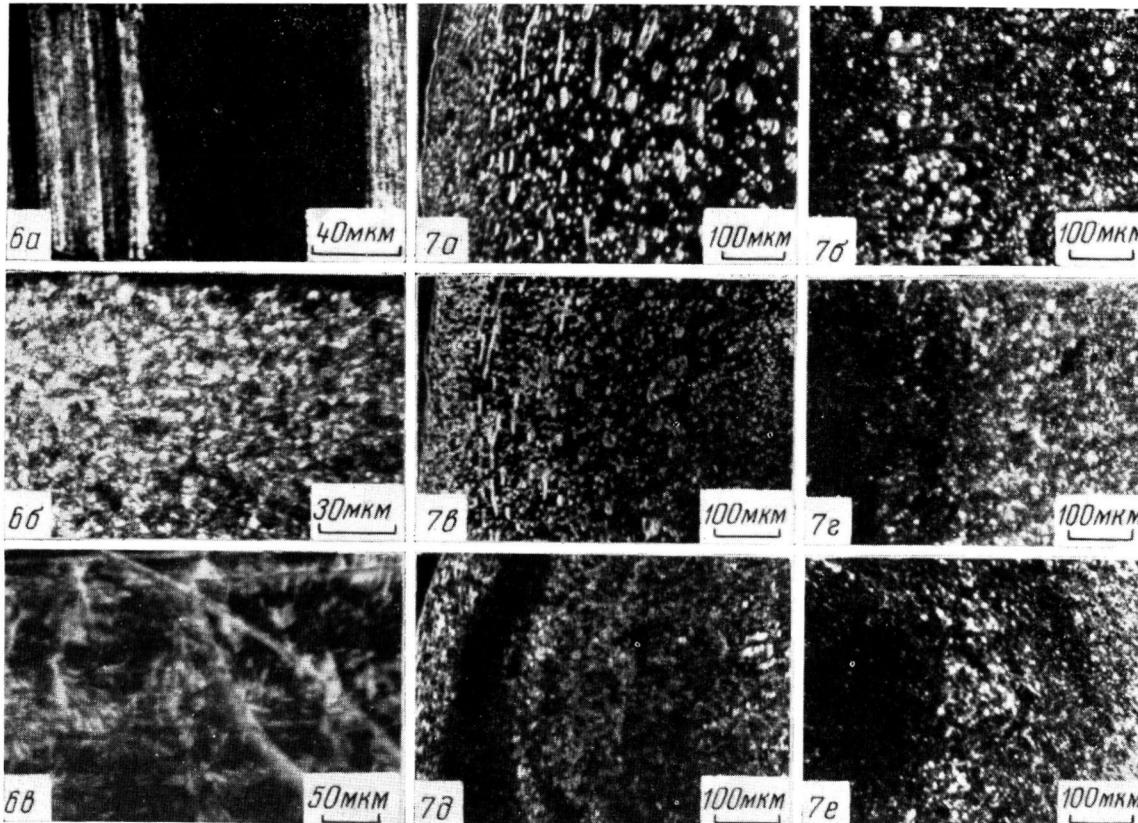


Рис. 6. Микрофотографии продольного среза экструдата смеси ПОМ + +70% СПА (a), фрагмента образующейся волокнистой трубы (б) и фрагмента пленочной трубы, образующейся в экструдатах смесей ПОМ – СПА при низких  $\tau$  (в).  $\tau = 2,1 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> (a, б),  $D = 1,0$  мм,  $L = 22,5$  мм,  $190^\circ$

Рис. 7. Влияние условий охлаждения на микроструктуру экструдатов смесей при  $\tau \cdot 10^{-5} = 3,46$  (а, б); 10,0 (в, г) и 25,1 дин/см<sup>2</sup> (д, е). Прием экструдатов в воздух при  $20^\circ$  (а, в, д) и в смесь сухой лед – ацетон при  $-40^\circ$  (б, г, е)

волокнообразования, что подтверждается результатами исследования микроструктуры экструдатов смесей.

**Микроструктура экструдатов.** При  $170^\circ$ , т. е. при температуре ниже температуры плавления ПОМ, смеси ПОМ—СПА состава 60:40, 30:70 и 20:80 способны течь, однако волокна не образуются. Разбухание экструдата настолько незначительно, что его трудно зарегистрировать. После экстрагирования СПА из экструдата ПОМ остается в виде порошка. Ультратонкие волокна ПОМ получаются только при температурах, превышаю-

Таблица 3

Значения входовых поправок для расплавов ПОМ и смесей  
ПОМ — СПА

$\dot{\gamma}$ , сек $^{-1}$	$R_K$			
	100% ПОМ	ПОМ+40% СПА	ПОМ+70% СПА	ПОМ+80% СПА
25	<1	<1	<1	<1
100	1,2	<1	<1	<1
200	1,2	1,4	1,2	2,0
400	1,2	2,2	2,0	2,6
800	1,2	3,2	2,6	3,0
1600	1,2	3,2	2,8	3,0

щих температуру плавления ПОМ (рис. 4, б, в). Анализ срезов и отмытых от СПА пучков волокон показал, что с повышением температуры расплава увеличивается степень диспергирования ПОМ в экструдате (уменьшение диаметра волокон и увеличение их числа), получается более равномерный пучок волокон как с точки зрения распределения волокон по диаметрам, так и с точки зрения наличия шариков, коротких волоконец и пленок. Основной причиной этого, по-видимому, является понижение вязкости расплава смеси с повышением температуры расплава, что облегчает деформацию полиоксиметиленовых частиц в направлении течения.

Величина напряжения сдвига оказывает резкое влияние на микроструктуру экструдатов смесей (рис. 5). С ростом  $\tau$  уменьшается средний диаметр волокон ПОМ (от 3 мкм при  $\tau=3,9 \cdot 10^5$  дин/см $^2$  до размеров, выходящих за пределы разрешения оптических микроскопов при  $\tau>10^6$  дин/см $^2$ ), наблюдается послойное расположение волокон ПОМ (рис. 5 в, г), причем слои располагаются ближе к стенкам капилляра, центр экструдата обеднен ПОМ, а имеющиеся там волокна практически не видны в оптический микроскоп (рис. 6, а). После удаления СПА из такого экструдата получается набор концентрических волокнистых трубок (пленок), между которыми находится небольшое количество волокон. Из рис. 6, б видно, что трубка чрезвычайно однородна и состоит из мелких образований ПОМ (по-видимому, волокон), причем в отличие от сферолитной трубки, которая образуется при низких  $\tau$ , она имеет многочисленные поры, благодаря чему такая волокнистая трубка не препятствует экстрагированию СПА даже из центральной части экструдата. Если же образуется сферолитная трубка (пленка), то процесс экстрагирования практически невозможен. Подобный «телескопический» характер распределения одного полимера в расплаве другого (при условии несовместимости компонентов) наблюдали в работе [16] на примере полипропилена с добавкой полиэтиленоксибензоата и в работах [5, 17] для смесей полиолефин — полистирол. На коротких капиллярах концентричность строения практически отсутствует (вероятно, вследствие малого времени пребывания расплава в капилляре). Величины напряжений сдвига, при которых экструдат имеет «телескопическое» строение, отвечают области резкой аномалии вязкости на кривых течения расплавов смесей. По-видимо-

му, агрегирование ПОМ в пленки (трубки) является основной причиной резкого повышения текучести расплава смеси.

Если экструдаты смесей принимать не в воздушную среду, а в смесь сухой лед — ацетон (-40°), то удается существенно подавить разбухание струи и зафиксировать структуру, образующуюся при течении в капилляре. Анализ срезов и отмытых волокон показал большое влияние условий охлаждения экструдата (а значит и разбухания) на его микроструктуру, размеры и характер распределения полиоксиметиленовых волокон (рис. 7).

Экспериментальными данными установлено качественное отличие процесса волокнообразования для смесей ПОМ—СПА состава 60:40, 30:70 и 20:80. С уменьшением содержания высококристаллического компонента (ПОМ) улучшается равномерность и однородность волокон, существенно уменьшается их диаметр. Это находится в хорошем соответствии с работой [18], согласно которой для большинства смесей несовместимых полимеров при уменьшении содержания более высококристаллического компонента в смесях наблюдается постепенное увеличение его степени дисперсности и уменьшение разброса частиц по величине.

Таким образом, микроструктура экструдатов определяется составом смеси, геометрическими размерами капилляра и условиями течения.

Как уже подчеркивалось, важной особенностью рассматриваемых систем является то, что при продавливании расплава смеси через капилляр ПОМ образует в матрице СПА тончайшие волокна. Многочисленные косвенные экспериментальные результаты свидетельствуют, что волокнообразование происходит не в стадии отверждения струи расплава, а во входной (короткой) зоне капилляра, где имеет место значительный продольный градиент скорости. Так, при использовании капилляра с  $L/D=1$  (по сути фильтры) получали экструдаты с однородными и равномерными волокнами ПОМ (рис. 4, б, в).

Исходная смесь при температурах выше температуры плавления ПОМ представляет собой фактически его дисперсию в расплаве СПА. Эксперименты показали, что уже при течении в вискозиметрической бомбе по мере приближения к капилляру частицы ПОМ удлиняются и вытягиваются в короткие волокна. Во входной зоне под влиянием сдвиговых усилий и растягивающих сил частицы ПОМ вытягиваются в длинные ультратонкие образования, ориентированные вдоль оси экструзии. Под влиянием этих сдвиговых и растягивающих сил возможно изменение фазового состояния ПОМ. Действительно, из литературы известно [19], что чрезвычайно высокая скорость кристаллизации ПОМ, отсутствие индукционного периода кристаллизации обусловлены незначительным различием в структуре жидкой и кристаллической фаз (в расплаве молекулы имеют ту же спиральную конформацию, что в кристалле), наличием высокоупорядоченных областей расплава. Поэтому сдвиг или растяжение (даже небольшой интенсивности) могут инициировать кристаллизацию ПОМ, как это наблюдалось на ряде других полимеров [20, 21]. Так, для экструдатов даже исходного ПОМ, полученных при высоких  $\tau$  (рис. 4, а), характерна ориентированная вдоль оси экструзии структура, подобная той, которая наблюдалась в экструдатах его смесей с СПА. Образование аналогичной слоистой структуры в образцах ПОМ, отлитых под давлением 700 кГ/см<sup>2</sup>, отмечено в работе [22]. Более того, в работе Михайлова и Недкова [23] показано, что при охлаждении расплава ПОМ кристаллизуется (при  $T > 160^\circ$ ) с образованием пластичных кристаллов (и это следует рассматривать как фазовый переход), а затем при дальнейшем охлаждении пластичные кристаллы переходят в твердые кристаллы. Под влиянием сдвига и растяжения может инициироваться направленная кристаллизация ПОМ в виде таких пластичных кристаллов даже при исследованных температурах формования (190–210°), что при соответствующих условиях течения должно приводить к получению волокон бесконечной длины.

Наличие ультратонких закристаллизованных волокон ПОМ в текущем

расплаве позволяет объяснить наблюдаемые особенности вязкостных и эластических свойств расплавов смесей ПОМ—СПА. Действительно, вязкость такой высоконаполненной (армированной) системы должна быть значительно выше вязкости исходных компонентов, что и наблюдается при  $\tau < 6,30 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>. С направленной кристаллизацией ПОМ в виде ультратонких волокон связано и накопление расплавом больших упругих деформаций, что выражается в огромном разбухании струи по выходе из капилляра. В связи со сказанным необходимо отметить работу [24], где наблюдалось усиление разбухания экструдата (в 2,5 раза) полиэтилена или полистирола при добавлении в расплав небольших долей процента длинных гибких фибрилл тефлона.

Для экструдатов ПОМ—СПА, полученных при 170° (т. е., когда смесь — суспензия порошкообразного ПОМ в расплаве СПА), раздутия не наблюдали. Изменение фазового состояния ПОМ также должно вызывать усиление разбухания. Так, по данным Портера с сотр. [25], начало кристаллизации полиэтилена при течении через капилляр совпадало с сильным разбуханием струи, выходящей из капилляра.

Резкое уменьшение вязкости расплава смесей при больших  $\tau$ , вероятно, связано с изменением распределения полиоксиметиленовых волокон по радиусу капилляра: волокна отбрасываются к стенке капилляра с образованием трубок, центральная часть потока обогащается СПА (рис. 6, а). В реологическом аспекте поведение исследованных систем аналогично поведению при течении наполненных полиммеров [13, 14] или полимеров с узким МВР [15].

Прямые экспериментальные результаты свидетельствуют, что микроструктура, получающаяся при течении в капилляре, подвергается существенным изменениям в зоне разбухания (рис. 7): появляется телескопичность распределения полиоксиметиленовых волокон, которые агрегируют в трубки, возрастает доля коротких волоконец и шариков. В работе [5] было также экспериментально показано, что в процессе охлаждения экструдатов смесей полиолефин — полистирол по выходе из капилляра наблюдается изменение его микроструктуры, сопровождающееся дроблением вытянутых в направлении течения областей дисперсной фазы с образованием капель.

Описанные явления, по-видимому, связаны с протеканием релаксационных процессов в экструдатах (в зоне разбухания) в поле температурного градиента по диаметру экструдата. Таким образом, одной из основных причин телескопичности строения экструдатов смесей ПОМ—СПА является наличие разбухания по выходе из капилляра.

Рассмотренное явление специфического волокнообразования из расплавов смесей полимеров представляется интересным не только с точки зрения получения нового вида волокнистого материала и реализации формирования комплексной нити или пряжи через одно отверстие, но и с точки зрения теории процессов переработки смесей, актов волокнообразования одного из полимеров в массе другого с получением армированных таким образом материалов.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
5 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Berger, J. Mellentin, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 288, 1970.
2. K. Friese, Plaste und Kautschuk, 15, 646, 1968.
3. M. A. Натов, Е. Хр. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1835, 1966.
4. J. M. Starita, Trans. Soc. Rheol., 16, 339, 1972.
5. C. D. Han, T. C. Yu, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1163, 1971.
6. C. D. Han, R. R. Lamonte, Polymer Engng. Sci., 12, 77, 1972.
7. C. D. Han, T. C. Yu, Polymer Engng. Sci., 12, 81, 1972.

8. Nobuo Minoshima, Shigekatsu Kobayashi, Mitsuhsa Shimura, Youichi Kinoshita, Kobunsi Kagaki, 28, 953, 1971.
9. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, А. Ш. Гойхман, А. И. Бензар, Высокомолек. соед., А15, 1719, 1973.
10. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, М. Ю. Кучинка, В. Е. Вишневеский, Пласт. массы, 1973, № 8, 43.
11. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, Химич. волокна, 1970, № 5, 70.
12. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, М. Ю. Кучинка, Г. В. Виноградов, К. А. Зубович, Высокомолек. соед., Б15, 566, 1973.
13. А. Я. Малкин, Г. В. Эппле, А. И. Грицук, Коллоидн. ж., 34, 550, 1972.
14. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, О. Ю. Сабсай, Н. Б. Николаева, Сб. Проблемы тепло- и массопереноса, «Энергия», 1970, стр. 222.
15. Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., А13, 294, 1971.
16. Z. K. Walczak, J. Appl. Polymer Sci., 17, 169, 1973.
17. J. L. White, R. S. Ufford, K. R. Dharod, R. L. Price, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1313, 1972.
18. Н. Ф. Бакеев, З. Я. Берестнева, З. Ф. Жарикова, М. В. Каждан, Высокомолек. соед., А14, 2128, 1972.
19. В. П. Рощупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров, Высокомолек. соед., А14, 477, 1972.
20. R. G. Crystal, J. H. Southern, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1641, 1971.
21. A. Keller, M. J. Machin, J. Macromolec. Sci., B1, 41, 1967.
22. B. B. Коорига, Р. Г. Гумен, Э. А. Саакян, Пласт. массы, 1967, № 3, 60.
23. M. Mihajlov, E. Nedkov, J. Polymer Sci., C38, 33, 1972.
24. W. F. Busse, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1249, 1967.
25. J. H. Southern, R. G. Crystal, P. S. Porter, N. Weeks, Soc. Plast. Engng Techn. Pap., 17, 232, 1971.