

УДК 541.64:539.3

**САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

***A. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, В. И. Герасимов,  
Н. Ф. Бакеев***

Обнаружено явление самопроизвольного удлинения для образцов аморфного ПЭТФ и поликарбоната, предварительно деформированных в среде *n*-пропанола. Проведено структурно-механическое исследование обнаруженного явления и показано, что его можно рассматривать в первую очередь как поверхностное явление.

В настоящее время известен ряд случаев, когда ориентированный полимер в некоторых условиях способен самопроизвольно увеличивать свои линейные размеры в направлении оси ориентации. Это явление называют самопроизвольным удлинением и связывают обычно с процессом кристаллизации. Например, спонтанное увеличение длины сшитых образцов натурального каучука наблюдали, кристаллизуя их при постоянной нагрузке [1], что можно объяснить ориентационной кристаллизацией, индуцируемой приложенным напряжением [2]. Явление самопроизвольного удлинения можно наблюдать при кристаллизации сшитых в высокоориентированном состоянии полимеров [3]. В этом случае процесс обратим, т. е. можно многократно проводить плавление и кристаллизацию такой системы и каждый раз процесс плавления будет сопровождаться усадкой, а процесс кристаллизации удлинением полимера. Анизотропные изменения размеров наблюдаются также у полимеров при полиморфных переходах из одной ориентированной кристаллической формы в другую [4]. Наконец, процесс необратимого самопроизвольного удлинения ориентированного полимера наблюдали при отжиге триацетатного (ТАЦ) волокна, полученного мокрым прядением [5].

В данной работе исследовано самопроизвольное удлинение пленок на основе ПЭТФ и поликарбоната (ПК), предварительно деформированных в адсорбционно-активной среде, и рассмотрен механизм этого явления.

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 и 700 мкм и ПК на основе бисфенола А толщиной 250 мкм. Усадочные характеристики ориентированных полимеров изучали следующим образом. Образец полимера подвешивали в узком зазоре между двумя стеклами в специальной термостатируемой ячейке и катетометром КМ-6 получали зависимость изменения линейных раз-

меров образца от времени. Деформацию полимера находили как  $\varepsilon = \frac{\Delta l'}{\Delta l} 100\%$ .

( $\Delta l'$  – изменение линейных размеров в процессе нагревания,  $\Delta l$  – изменение линейных размеров в процессе растяжения). Предложенная методика изучения термомеханических свойств ориентированных полимеров по сравнению с применявшимся ранее [6, 7] имеет то преимущество, что в процессе нагревания на полимер не действует внешняя сила и все изменения линейных размеров обусловлены свойствами изучаемого полимера. Часть термомеханических исследований была выполнена с помощью линейного дилатометра в условиях постоянной скорости нагрева [8]. Ориентированные до состояния шейки образцы ПЭТФ и ПК получали при растяжении со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре. Другая часть образцов была

множества при их деформации в среде *n*-пропанола при комнатной температуре с помощью ручных подвижных зажимов. Рентгенограммы в малых углах были получены на установке, описанной в работе [9], в которой для регистрации дифракционной картины используется рентгеновский электроннооптический преобразователь (РЭОП). Картину рассеяния рентгеновых лучей на полимерах наблюдали визуально и регистрировали на фотопленке с экспозицией 10 сек. Расстояние образец — РЭОП равно 250 мкм, излучение  $CuK\alpha$ . Для получения рентгенограмм в больших углах использовали аппарат УРС-55. Съемку проводили в стандартных условиях. Морфологию деформированных образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе НСМ-2А. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом хрупких сколов, параллельных оси растяжения при температуре жидкого азота. Часть микроскопических исследований была выполнена в поляризационном микроскопе МИН-8. Дифференциальный термический анализ полимеров проводили на установке фирмы «Derivatograph» при скорости линейного нагрева 2 град/мин.

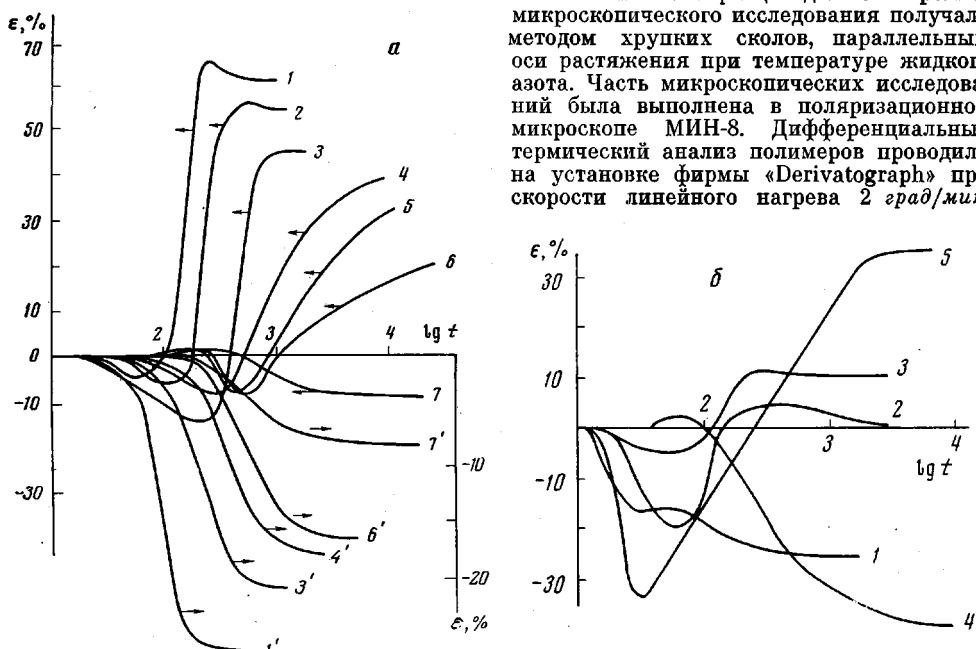


Рис. 1. Зависимость относительного изменения линейных размеров во времени образцов ПЭТФ (а) и образцов ПЭТФ и ПК (б):

а: 1—7 — образцы, растянутые на 50% в *n*-пропаноле и высушенные в зажимах; 1', 3', 4', 6', 7' — растянутые на воздухе до состояния шейки при 180 (1, 1'), 140 (2), 120 (3, 3'), 100 (4, 4'), 80 (5), 80 (6', 7'); б: 1—3 — образцы ПЭТФ, растянутые на 50% в среде *n*-пропанола при 100° и выдержаные в олеиновой кислоте 30 сек. (1), 4,5 часа (2), 3 недели (3), 4 — образец ПК высущен в зажимах, 5 — после растяжения выдержан 1 месяц в *n*-деканоле (отжиг в *n*-деканоле)

Как было показано ранее [10], образцы ПЭТФ, деформированные в среде *n*-пропанола и высушенные с зафиксированными размерами, не изменяют своих размеров после высушивания. Приготовленные таким образом образцы ПЭТФ, растянутые на 50%, исследовали по методике, описанной выше. Результаты этого исследования представлены на рис. 1, а. Хорошо видно, что при температурах отжига выше температуры стеклования ПЭТФ (кривые 1—7) образцы после некоторой усадки обнаруживают резкое самопроизвольное удлинение, размеры и скорость которого зависят от температуры. Увеличение линейных размеров может достигать 65% (кривая 1). Ниже  $T_c$  (кривая 7) наблюдается только небольшая усадка ПЭТФ. Необходимо отметить, что самопроизвольное удлинение в таких образцах ПЭТФ сопровождается значительным (до 20%) уменьшением ширины образцов. В то же время, образцы ПЭТФ, растянутые при комнатной температуре на воздухе в шейку, при нагревании обнаруживают только усадку, размер и скорость которой также зависят от температуры (рис. 1, а, кривые 1', 3', 4', 6', 7'). В этом случае усадка начинается значительно раньше  $T_c$  для неориентированного полимера, что отмечалось неоднократно ранее для ряда полимеров [11—13]. В то же время усадка при температурах выше

$T_c$  (кривые 1'-4') не проходит полностью, что связано, очевидно, с процессом кристаллизации, начинающимся, видимо, с того момента, когда макромолекулы ПЭТФ получают достаточную подвижность. Кристаллизация в этом случае подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Описанное выше самопроизвольное удлинение не может быть объяснено так же, как это сделано в работах [1-3], так как в нашем случае образцы в процессе нагревания не находились под нагрузкой и предварительно не спивались. Для исследования возможности полиморфных переходов одной ориентированной кристаллической формы в другую [4] в про-

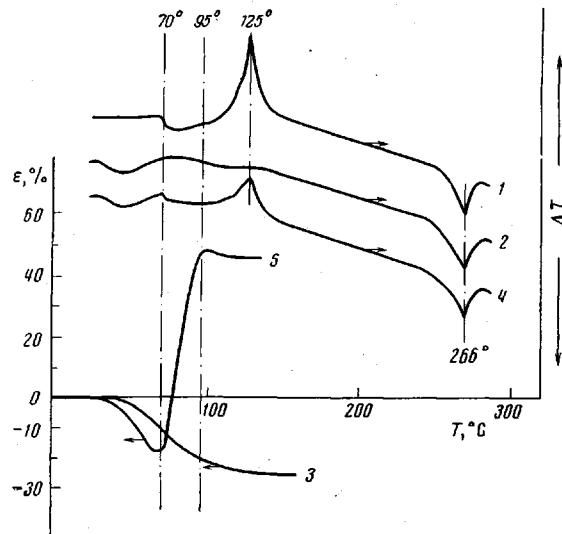


Рис. 2. Данные ДТА  $\Delta T$  и термомеханики  $\varepsilon$  для образцов ПЭТФ:

1 — исходный, неориентированный, 2, 3 — растянут в шейку на воздухе, 4, 5 — растянут в *н*-пропаноле на 50% и высушен с зафиксированными размерами

цессе самопроизвольного удлинения нами было проведено подробно исследование различных образцов ПЭТФ в процессе нагревания методом ДТА и рассеяния рентгеновых лучей под большими углами. На рис. 2 данные ДТА сопоставлены с результатами термомеханических исследований, выполненных с помощью линейного дилатометра. Оказалось (рис. 2, кривая 1), что при нагревании исходного неориентированного ПЭТФ, он обнаруживает отчетливый переход в области  $T_c$  ( $\sim 65-70^\circ$ ), после чего в области  $90^\circ$  начинается кристаллизация, достигающая в этих условиях нагрева наибольшей скорости в районе  $125^\circ$ . Дальнейшее нагревание приводит к плавлению полимера при  $266^\circ$ . Эти результаты хорошо коррелируют с известными литературными данными [14, 15]. Данные ДТА для образца ПЭТФ, растянутого в шейку, существенно отличаются от результатов, полученных для неориентированного полимера (рис. 2, кривая 2). Эндотермический эффект наблюдается практически, начиная от комнатной температуры. Это, по-видимому, связано как с изменением теплопемкости при появлении подвижности полимерных сегментов, так и с поглощением тепла вследствие усадки расстеклованных макромолекул [16]. Эти данные хорошо коррелируют с результатами термомеханических исследований. Как видно на рис. 2, *a* (кривая 3), усадка ПЭТФ, растянутого на воздухе до состояния шейки, начинается при температуре  $35-38^\circ$ , что значительно ниже  $T_c$  неориентированного ПЭТФ. Дальнейшее нагревание приводит к заметной кристаллизации полимера (экзотермический эффект наблюдается, начиная с  $40^\circ$ ), что, видимо, обусловливает прекращение усадки. Отсут-

ствие резко выраженного пика кристаллизации может быть связано с тем, что в этом случае полимер уже существенно упорядочен и его переход в кристаллическое состояние облегчен. При дальнейшем нагревании происходит плавление полимера, аналогичное плавлению неориентированного ПЭТФ. При исследовании образцов ПЭТФ, растянутых в среде *n*-пропанола и высушенных с зафиксированными размерами, оказалось, что кричая ДТА в этом случае (рис. 2, кривая 4) соединяет в себе особенности как образца, растянутого в шейку, так и неориентированного ПЭТФ. Отчетливо видно и раннее «расстекловывание» и ранняя кристаллизация, характерные для ориентированного состояния, а также переход в области 70° и пик

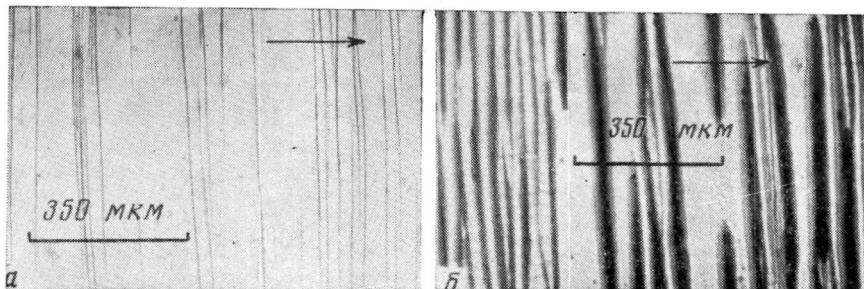


Рис. 3. Оптические микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого на 25% в *n*-пропаноле и высушенного в зажимах: *a* – при 25, *b* – 95°

кристаллизации, характерные для неориентированного состояния. Этот результат не кажется необычным, поскольку при растяжении в адсорбционно-активной среде полимер переходит в ориентированное состояние внутри микротрешин, между которыми остается неориентированный материал [17].

Отметим, что самопроизвольное удлинение ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола, протекает, согласно данным ДТА и термомеханических исследований (рис. 2), в области температур от 70 (температура стекловования неориентированного ПЭТФ) до 95° (температура начала кристаллизации неориентированного ПЭТФ). При дальнейшем нагревании образца происходит его плавление, которое, согласно данным ДТА, ничем не отличается от плавления образцов, рассмотренных выше. Рентгеноструктурный анализ показывает, что для всех рассмотренных случаев не изменяется тип кристаллической решетки полимера (изменяется только степень ориентации). Представленный экспериментальный материал позволяет полагать, что самопроизвольное удлинение, обнаруженное в данной работе, не связано с полиморфными переходами одной ориентированной формы в другую.

Возникает вопрос о природе обнаруженного явления. Основным отличием образцов ПЭТФ, деформированных в среде *n*-пропанола от образцов, деформированных на воздухе, является образование и развитие большого количества микротрешин [10]. Естественно, поэтому нами были подробно изучены морфологические изменения, происходящие в образцах, растянутых в среде *n*-пропанола. Оказалось, что при нагревании таких образцов (рис. 3, *a*, *b*) в области стеклования неориентированного полимера начинается резкое увеличение ширины микротрешин. Важным также является тот факт, что весьма сильное двулучепреломление в таких образцах, отмеченное ранее [10] и связанное с возникновением при коагуляции внутренних напряжений, исчезает также в области стеклования неориентированного полимера. Прекращение расширения микротрешин наблюдается в области 95–100°. Следовательно, обнаруженное самопроизвольное удлинение связано с процессами, происходящими внутри развитых микротрешин.

Малоугловое рентгеноструктурное исследование образцов ПЭТФ, растянутых в среде *n*-пропанола и высушенных с зафиксированными размерами, показывает (рис. 4, *a\**), что в этих образцах имеется достаточно высокоразвитая внутренняя поверхность, образованная при коагуляции первичных фибрилл полимера в процессе сушки. При отжиге (рис. 4, *b, c*) происходит заметное укрупнение структурных элементов микротрецины, что проявляется в стягивании к центру как меридионального рефлекса, характеризующего эффективную ширину микротрецин, так и экваториального, характеризующего толщину фибрилл. Отмеченные изменения происходят в том же температурном интервале, где имеет место самопроизвольное удлине-

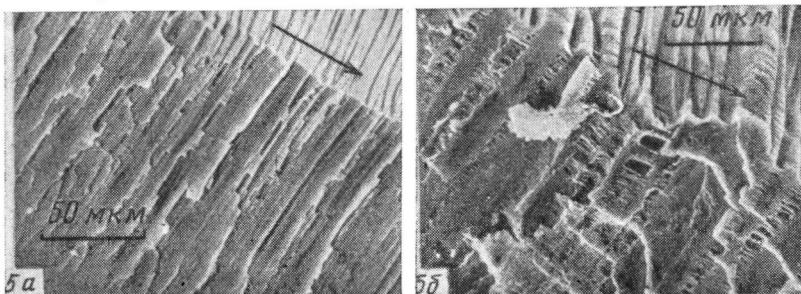


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле и высушенных в зажимах:

*a* — до отжига, *b* — после отжига в течение 1 часа при 120°

ние. Характерно, что картина малоуглового рентгеновского рассеяния перестает изменяться при температуре 90–100°, т. е. там, где начинается кристаллизация неориентированного полимера. С помощью сканирующего электронного микроскопа удается прямо наблюдать структурные изменения, происходящие в образцах в результате отжига (рис. 5). Хорошо видно, что в результате нагревания действительно имеет место и резкое увеличение ширины микротрецин и заметное утолщение отдельных фибрилл.

Все вышеперечисленные экспериментальные данные позволяют предположить следующий механизм наблюдаемого явления (рис. 6). При высушивании аморфного полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде, в условиях, когда его усадка предотвращена, происходит коагуляция первичных фибрилл таким образом, как это показано на рис. 6, *a* [10]. Очевидно, что в этих условиях полимер и после коагуляции сохраняет большую избыточную поверхность, что следует из данных малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 4, *a*). Исходные фибриллы из-за чисто геометрических ограничений не могут сконцентрировать у основания вторичных тяжей, в результате чего в материале запасаются достаточно высокие напряжения, направленные нормально оси растяжения. Свободная поверхность вторичных фибрилл, образованных в результате коагуляции также весьма высока, так как диаметр таких фибрилл составляет, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, 100–200 Å [18]. Таким образом, материал, полученный при высушивании полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде, обладает высокоразвитой поверхностью, что делает его термодинамически неустойчивым. Агрегативная устойчивость такой системы обусловлена высоким модулем стеклообразной матрицы, которая является своеобразным каркасом, способным запасать значительные напряжения и препятствовать дальнейшей коагуляции материала. При нагревании такого материала задолго до  $T_c$  неориентированного поли-

\* См. вклейку к стр. 128.

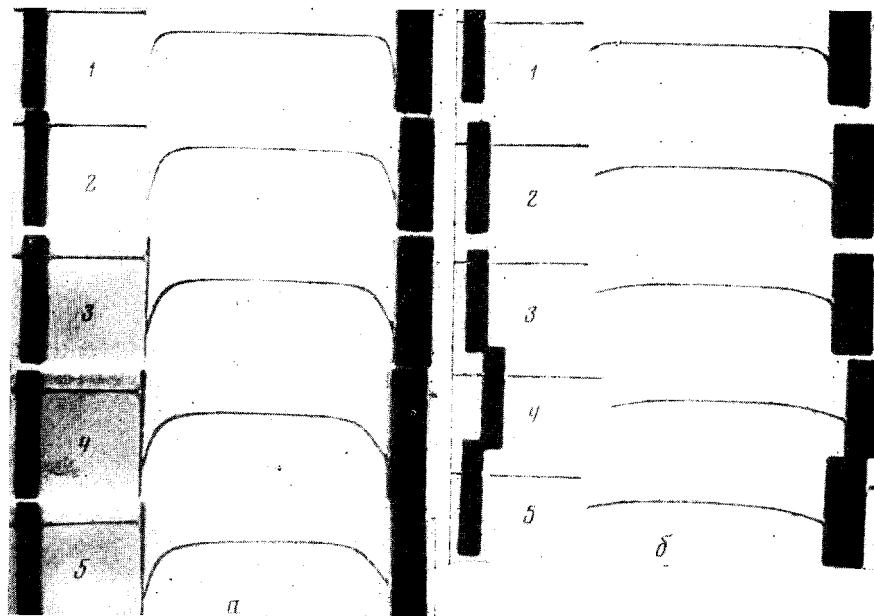


Рис. 2. Фотоснимки градиентных кривых:  
а — для раствора фракции  $\Phi$ -9,  $c=0,243$  г/дл; б — для растворителя,  $\omega=26\,000$  об./мин., угол фазоконтрастной пластинки  $10^\circ$ ; время, мин.: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 80

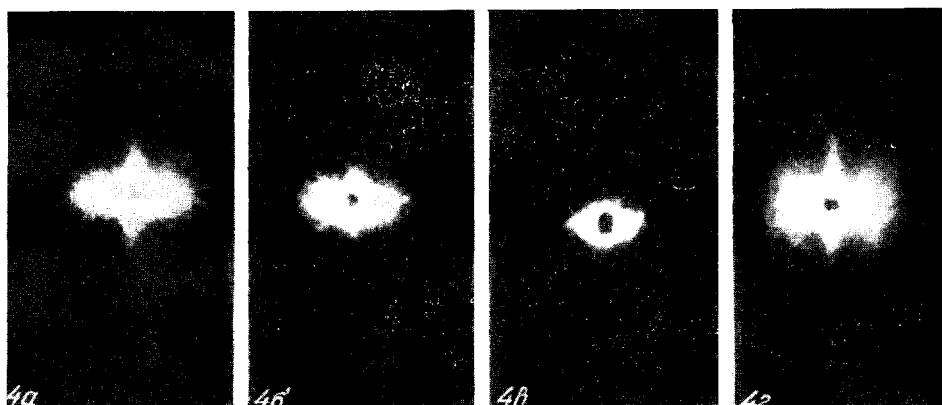


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 100% и высущенного в зажимах:  
а — при 20, б — 90, в — 100°, г — образец ПЭТФ, отожженный после растяжения в *n*-пропаноле в олеиновой кислоте при 120°

мера расстекловывается ориентированный материал внутри микротяжей. Естественно, что при этом происходит некоторая усадка (рис. 1, а, кривые 1–7), имеющая видимо энтропийную природу и принципиально не отличающаяся от усадки ПЭТФ, растянутого в шейку (рис. 1, а, кривые 1', 3', 4', 6', 7'). Как и в случае обычной шейки, эта усадка не может быть полной из-за начала кристаллизации ориентированного полимера внутри фибрill. Отметим, что, согласно данным ДТА, как расстекловывание, так и кристаллизация ориентированного материала происходят несколько ниже  $T_c$  неориентированного полимера. Этот факт имеет принципиальное значение для понимания механизма самопроизвольного удлинения. Дальнейшее нагревание приводит к расстекловыванию неориентированной части ПЭТФ между микротрещинами. Полимерная неориентированная матрица при

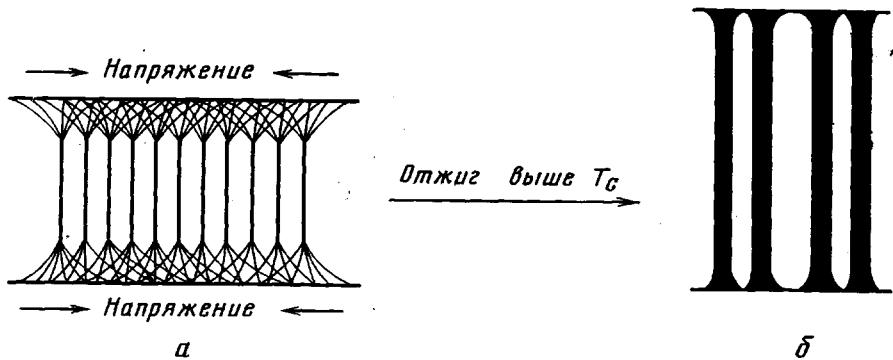


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая изменения, происходящие в микротрещине в процессе отжига (пояснения в тексте)

этом становится податливой (модуль полимера при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластичное уменьшается, как известно, на 4–5 порядков). Такая размягченная матрица не может удержать запасенные напряжения и начинается процесс коагуляции, приводящий к уменьшению избыточной поверхностной энергии. Поскольку в процессе коагуляции принимают участие тяжи уже закристаллизованного и, видимо, частично сконглировавшего материала, то для них оказывается невозможной коагуляция по механизму, подробно рассмотренному в работе [10]. Сворачивание на себя тяжей закристаллизованного полимера затрудняется, видимо, из-за их высокой жесткости по сравнению со стеклообразным состоянием. В связи с этим коагуляция может происходить только боковыми поверхностями фибрill, как это показано на схеме (рис. 6, б). Естественно, что такой вид коагуляции должен неизбежно приводить к самопроизвольному удлинению материала и его контракции в направлении, перпендикулярном оси ориентации, что и наблюдается в экспериментах. В общем случае процесс коагуляции должен проходить до полного исчезновения внутренних поверхностей раздела, однако он продолжается только до тех пор, пока не закристаллизуется аморфная неориентированная матрица, после чего процесс прекращается из-за ее высокой жесткости.

Необходимо было проверить, как может повлиять на процесс коагуляции предварительная кристаллизация фибрill микротрещины.

С этой целью образцы ПЭТФ после растяжения в среде  $n$ -пропана на 50 % переносили в  $n$ -пропанол, нагретый до 61°, и выдерживали 1 час. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в этих условиях деформированный ПЭТФ (в отличие от недеформированного) интенсивно кристаллизуется. При высушивании такого образца на воздухе его усадка составляла всего 20 %, в отличие от усадки незакристаллизованного ПЭТФ, достигавшей, согласно [10], в процессе сушки 75–90 %. Этот факт свиде-

тельствует о том, что ориентированный, закристаллизованный материал внутри микротрещин действительно заметно утрачивает способность к усадке в процессе высушивания.

Таким образом, согласно предложенному механизму, самопроизвольное удлинение следует рассматривать в первую очередь как поверхностное явление. В связи с этим представляло интерес попытаться изменить поверхностную энергию нагреваемого полимера, для чего влажные образцы ПЭТФ, растянутые в среде *n*-пропанола, переносили в среду олеиновой кислоты и сразу же проводили нагревание. Фактически это означает, что отжиг проводится в среде *n*-пропанола, который не может за столько короткое время (30 сек.) заместиться олеиновой кислотой в пустотах микротрещин. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1, б (кривые 1–3). Хорошо видно, что образцы, испытанные сразу же после их переноса в олеиновую кислоту, не обнаруживают самопроизвольного удлинения. После некоторой усадки такие образцы перестают изменять свои размеры. Это обусловлено тем, что поверхностно-активная жидкость (*n*-пропанол) понижает поверхностную энергию полимера и тем самым, предотвращает коагуляцию, вызывающую самопроизвольное удлинение. Малоугловое рассеяние отожженных таким образом образцов показывает (рис. 4, г), что в этом случае фибриллы не коагулируют в такой степени, как это имело место при самопроизвольном удлинении в отсутствие поверхностно-активной среды. Несмотря на некоторую разориентацию, размеры фибрилл остаются в пределах 100–300 Å. Длительное (2 месяца) выдерживание образца в олеиновой кислоте перед отжигом приводит к некоторому самопроизвольному удлинению, величина которого, однако, значительно меньше, чем в случае образцов, высущенных на воздухе после растяжения в *n*-пропаноле (рис. 1, б, кривая 3). Аналогичные результаты были получены при переносе образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле в глицерин и *n*-деканол. Оказалось, что длительное выдерживание образца в глицерине приводит к самопроизвольному удлинению, примерно равному для образцов, высущенных на воздухе; выдерживание в деканоле приводит к самопроизвольному удлинению, составляющему ~50% эффекта, наблюдаемого на воздухе. При нагревании образцов сразу же после их переноса в глицерин или в *n*-деканол самопроизвольное удлинение не наблюдается. Этот факт свидетельствует о том, что олеиновая кислота, *n*-деканол и глицерин в различной степени снижают поверхностную энергию ПЭТФ и не столь эффективно как *n*-пропанол.

Интересные результаты были получены при исследовании термомеханических свойств аморфного ПК. Оказалось, что при нагревании образцов ПК, растянутых в среде *n*-пропанола и высущенных с зафиксированными размерами, наблюдается значительная их усадка (рис. 1, б, кривая 4). Этот факт можно объяснить тем, что в этих условиях ПК не кристаллизуется и, естественно, сокращение его избыточной поверхности не может идти по описанному выше механизму. Если же отжиг проводить в среде *n*-деканола, способного, согласно данным рентгеноструктурного анализа, вызывать при нагревании его кристаллизацию, то, как и в случае с ПЭТФ, наблюдается значительное самопроизвольное удлинение (рис. 1, б, кривая 5). При этом, видимо, из-за невысокой скорости кристаллизации ненаправленного ПК процесс коагуляции проходит значительно полнее, чем для случая ПЭТФ. Образцы ПК, претерпевшие самопроизвольное удлинение в этих условиях не обнаруживают рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, что свидетельствует о высокой однородности материала. Эти результаты подтверждают и данные сканирующей электронной микроскопии, из которых следует, что хотя микротрещины не исчезают, однако они практически не содержат микропустот.

Обнаруженное ранее [5] самопроизвольное удлинение ТАЦ волокна по многим признакам очень похоже на то, которое мы наблюдали для ПЭТФ и ПК. Действительно, самопроизвольное удлинение наблюдали

только для волокон, получаемых в условиях мокрого прядения. Высоко-развитая поверхность в таких волокнах может возникнуть как на стадии коагуляции в осадительной ванне, так и в процессе ориентационной вытяжки, которую обычно проводят в жидкой среде. Удлинение волокна, так же как и в нашем случае, наблюдали несколько выше  $T_c$  неориентированного ТАЦ.

Анализ экспериментальных и литературных данных позволяет заключить, что самопроизвольное удлинение, обнаруженное на ряде кристаллизующихся полимеров, по-видимому, носит общий характер и связано, в первую очередь, с сокращением высокоразвитой поверхности, образующейся при деформации полимеров в адсорбционно-активной среде. Следовательно, поверхностные явления могут решающим образом влиять на механическое поведение полимеров. Это влияние часто приводит к появлению у них необычных физико-механических свойств. Например, аморфные полимеры могут показывать большие обратимые деформации ниже  $T_c$  [10] или, как это было показано выше, ориентированный кристаллизующийся полимер может самопроизвольно удлиняться при нагревании.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Smith, C. P. Saylor, J. Res. Nat. Bur. Standards, 21, 257, 1938.
2. B. A. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 142.
3. L. Mandelkern, D. E. Roberts, A. F. Diorio, A. S. Ponser, J. Amer. Chem. Soc., 18, 4148, 1959.
4. G. Natta, P. Corradini, Rubber Chem. and Technol., 33, 703, 1960.
5. Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., А11, 1971, 1969.
6. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., А14, 545, 1972.
7. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
8. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
9. М. М. Бутылов, Я. В. Генин, И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
10. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А17, 1610, 1975.
11. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
12. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б13, 318, 1971.
13. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., А16, 1745, 1974.
14. H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenkel, Kolloid-Z., 172, 166, 1960.
15. B. Ke, J. Appl. Polymer. Sci., 6, 624, 1962.
16. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
17. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
18. R. P. Kambour, A. S. Holik, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1393, 1969.