

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 3

УДК 541:64:539.3:532.135

БОЛЬШИЕ ОБРАТИМЫЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ
МОНО- И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*A. Я. Малкин, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина,
Г. В. Виноградов*

Исследовано влияние ММР на высокоэластические свойства эластомеров, проявляемые при сдвиговом течении. Доказана независимость модуля высокоэластичности эластомеров (на примере полибутиадиенов) с очень узкими ММР от их молекулярной массы и очень сильное влияние ММР, особенно малых содержаний высокомолекулярных фракций, на значения модуля. Предложены формулы, описывающие влияние ММР на модуль высокоэластичности. Проведено сравнение экспериментальных данных с известными из литературы теоретическими результатами. Изучено влияние скорости деформаций на высокоэластичность эластомеров и показано, что при наступлении критического режима деформирования, отвечающего переходу из текучего в высокоэластическое состояние, модуль высокоэластичности коррелирует со значениями модуля упругости в области плато высокоэластического состояния, а обратимые деформации не превышают 200–300%.

При течении расплавов полимеров и концентрированных растворов, вследствие отклонений конформаций макромолекул от равновесных состояний, параллельно с необратимыми деформациями накапливаются большие обратимые (упругие, или высокоэластические) составляющие полной деформации, которые сохраняются постоянными в установившемся потоке. Это явление хорошо известно, однако преимущественно лишь в виде отдельных качественных наблюдений.

Цель настоящей работы – получение систематической информации об упругости текучих полимерных систем в широком диапазоне напряжений при установившемся сдвиговом течении на примере полибутиадиенов (ПБ) с узкими ММР и их смесей, моделирующих полимеры с относительно широкими ММР. Ранние исследования этих объектов [1] дали весьма полную информацию относительно вязкостных и вязкоупругих (при малых деформациях) свойств гибкоцепных полимеров при варьировании молекулярной массы и условий деформирования вплоть до критических скоростей, отвечающих потере текучести. Данная работа является в известной мере распространением этих результатов на область проявлений высокоэластических свойств.

Исследовали полибутиадиены, полученные методом анионной полимеризации, у которых содержание *цис*- и *транс*-изомерных структур было ~45% и ~8–10% мономерных групп входило в цепь в форме 1,2-присоединений *, в диапазоне $M \approx (0,8 - 10) \cdot 10^5$. Значения молекулярной массы находили по характеристической вязкости растворов в толуоле при 25° по формуле: $[\eta] = 2,17 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$. Исследованные образцы (в силу метода их получения) могут рассматриваться как полимеры с узким ММР.

* Авторы приносят искреннюю благодарность В. Г. Шалгановой за синтез образцов, исследованных в данной работе.

Эксперименты заключались в измерении упругого возврата после прекращения установившегося сдвигового течения, осуществлявшегося в ротационных приборах типа конус – плоскость (описание приборов дано в работах [2, 3]) и сдвиговом пластометре при $23 \pm 1^\circ$. Течение осуществлялось при различных скоростях сдвига, причем достижение режима установившегося течения гарантировалось не только постоянством скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или касательного напряжения τ , но и независимостью измеряемой упругой деформации γ_e образца от величины предшествующей деформации. Ошибка при измерении γ_e не превышала $\pm 2\%$, однако значения γ_e нередко получались со значительным разбросом, так что, учитывая возможную ошибку оценки напряжений и потери на трении в опорах, трудно претендовать на более высокую достоверность измерений модуля упругости $G = \tau/\gamma_e$, чем отвечающую возможной ошибке в пределах $\pm 15\%$, а в области очень низких напряжений – до $\pm 25\%$.

Для некоторых (низкомолекулярных) образцов на приборе, описанном в работе [4], измеряли первую разность нормальных напряжений при установившемся сдвиговом течении.

Экспериментальные результаты зависимости модуля высокоеэластичности G от напряжения сдвига τ в двойных логарифмических координатах показаны на рис. 1. Исследованная область напряжений начинается от

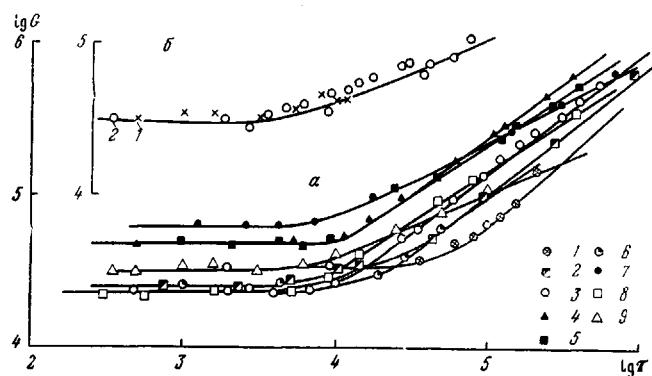


Рис. 1. Зависимость модуля высокоеэластичности G (дин/см²) полибутадиенов от напряжения сдвига τ (дин/см²) (a) и со-
ставление модулей, рассчитанных по формулам $G=2\tau^2/\sigma$
(1) и $G=\tau/\gamma_e$. (2) на примере ПБ с $M=8 \cdot 10^4$ (б)
a – $M \cdot 10^{-5} = 5,8$ (1), 3,8 (2), 3,2 (3), 2,9 (4), 2,4 (5), 2,04 (6), 1,51 (7),
1,33 (8), 0,8 (9)

значений $\tau < 10^3$ дин/см², где при изменении τ , по крайней мере на десятичный порядок, сохраняется постоянным модуль высокоеэластичности G_0 , который может быть назван начальным, или наименьшим. По своему смыслу эта величина аналогична начальной (наибольшей) ньютоновской вязкости аномально-вязких полимерных систем. Значение G_0 связано с другими характеристиками вязкоупругих свойств полимера, в частности, G_0 может быть выражено через нормальные и касательные напряжения как $G_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (2\tau^2/\sigma)$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Это соотношение является одной из возможных форм представления известной формулы Лоджа: $\gamma_e = \sigma/2\tau$.

Прямая проверка, проведенная для двух образцов с $M \approx (2$ и $8) \cdot 10^4$, подтвердила согласие экспериментальных результатов с этой формулой. Соответствующие данные для образца с $M \approx 8 \cdot 10^4$, полученные при измерении σ , приведены на рис. 1, б.

При деформировании в ротационных приборах, использованных для измерения γ_e , отрыв полимера от граничной (измерительной) поверхности прибора начинается при напряжениях, как правило, составляющих $\sim (0,2 - 0,3)\tau_s$ (где τ_s – так называемое напряжение срыва [1], при котором, согласно данным капиллярной вискозиметрии, полимер отрывается от твердой стенки канала вследствие перехода из текучего в высокоеэластическое состояние). Эти напряжения отвечают естественному верхнему пре-

делу значений τ , при которых возможно прямое измерение γ_e . Значения касательных напряжений, по-видимому, можно трактовать как долговременную адгезионную прочность, достигаемую при длительном деформировании, ибо долговечность адгезионных контактов, как и других прочностных характеристик, зависит от действующего напряжения.

Результаты измерений G_0 для 14 образцов полибутиадиенов представлены на рис. 2 для области $M > 8 \cdot 10^4$, т. е. значений, по крайней мере в

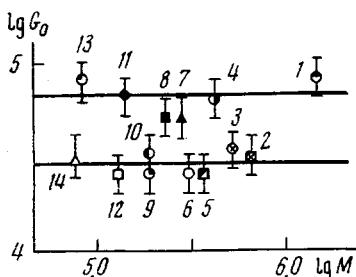


Рис. 2. Зависимость начального модуля высокой эластичности G_0 ($\text{дин}/\text{см}^2$) от молекулярной массы ПБ

Значения $M \cdot 10^{-5}$: 1 — 15, 2 — 6,4; 3 — 5,8; 4 — 4,6; 5 — 3,8; 6 — 3,2; 7 — 2,9; 8 — 2,4; 9 — 2,04; 10 — 1,95; 11 — 1,51; 12 — 1,33; 13 — 1,02; 14 — 0,8

14 раз превосходящих значение критической молекулярной массы M_c полибутиадиенов, которая для образцов с используемой микроструктурой составляет $\sim 5,6 \cdot 10^3$ [5]. По полученным значениям G_0 все исследованные образцы делятся на две группы, для одной из которых $G_0 = (6,5 \pm 1,5) \cdot 10^4$, для другой — $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$, причем какое-либо систематическое влияние молекулярной массы на значения G_0 отсутствует. Независимость модуля высокой эластичности полимеров вязкотекущем состоянии от молекулярной массы известна для области высоких молекулярных масс полистиролов [6], полизопренов [7] и некоторых полибутиадиенов [8]. Данные рис. 2 в этом отношении хорошо согласуются с известными фактами.

Приводимые на рис. 2 значения G_0 для некоторых образцов ниже, чем ориентировочные значения G_0 , которые даны в работе [1], из-за того, что здесь более уверенно и надежно достигалась область постоянных значений модуля при низких напряжениях. Деление образцов по значениям G_0 на две группы может быть связано с неучитываемыми различиями в их полидисперсности, поскольку именно этот фактор определяющим образом влияет на высокую эластичность расплавов полимеров. Для некоторых образцов, например полимера с $M = 3,2 \cdot 10^5$, отношение $M_w/M_n \approx 1,3$ *. По данным рис. 2, можно утверждать, что различие высокой эластических свойств расплавов оказывается чувствительным показателем тонких и часто не улавливаемых прямыми методами различий молекулярной структуры полимеров с узкими ММР.

Использование экспериментальных данных по высокой эластическим свойствам полимерных материалов для прикладных целей во многом зависит от возможности аналитического представления зависимости $G(\tau)$. В отношении полученных результатов это достигается использованием координат $\lg [(G/G_0)^4 - 1] - \lg \tau$, в которых удается линеаризовать зависимость $G(\tau)$ для всех исследованных образцов, и поэтому зависимость $G(\tau)$ описывается формулой

$$G/G_0 = [1 + (\tau/b)^k]^{0,25}, \quad (1)$$

где b и k — эмпирические константы.

Для области высоких напряжений ($\tau/b \gg 1$) эта формула упрощается до степенной зависимости вида $G/G_0 = (\tau/b)^{0,25k} \approx (\tau/b)^{0,7}$. Полученная формула для $G(\tau)$, выполняющаяся при изменении τ в весьма широких пределах, дает основание попытаться экстраполяцией найти значения γ_e и G , отвечающие критическому напряжению срыва τ_s , т. е. предельные значения (обозначены ниже как γ_e^* и G^*), которые могут быть достигнуты в об-

* Измерения были выполнены Н. Г. Подосеновой методом ГПХ, за что авторы приносят ей искреннюю благодарность.

ласти вязкого течения полимера. Результаты экспериментального определения констант b и k , а также найденные экстраполяцией по формуле [1] значения параметров γ_e^* и G^* даны ниже.

$M \cdot 10^{-5}$	1,33	2,04	3,20	3,80	5,80	1,51	2,40	2,90
$G_0 \cdot 10^{-4}$, дин/ cm^2	2,52	2,52	2,52	2,52	3,18	6,30	5,00	5,00
$b \cdot 10^{-4}$, дин/ cm^2	0,73	1,82	1,20	1,74	3,80	0,83	1,23	1,45
b/G_0	0,29	0,72	0,54	0,69	1,19	0,13	0,25	0,23
k	2,70	2,86	3,20	3,12	3,20	2,00	2,75	2,70
γ_e^*	2,30	2,80	1,65	2,10	2,40	2,45	1,60	1,20
$G^* \cdot 10^{-6}$, дин/ cm^2	1,40	1,10	1,90	1,50	1,30	1,30	1,95	2,60

Возрастание модуля начинается при очень низких напряжениях, при которых еще не удается сколько-нибудь надежно судить о начале аномально-вязкого течения. Характерным в этом отношении является параметр b , близкий к значениям порядка $2 \cdot 10^4$ дин/ cm^2 . Это означает, что заметный рост модуля по сравнению с G_0 начинается при напряжениях сдвига такого же порядка, в то время как эффект аномалии вязкости исследованных образцов не обнаруживается, по крайней мере, вплоть до $\tau \approx 1 \cdot 10^5$ дин/ cm^2 . Эти данные подтверждают вывод о значительно более сильной чувствительности эластичности полимера по сравнению с его вязкостью к слабым изменениям длинновременной части релаксационного спектра под влиянием внешнего воздействия (как отмечено в работе [9]) и подчеркивает недостаточность суждения о «линейности» вязкоупругого поведения полимера с узким ММР только на основании измерения относительно слабо меняющегося параметра – вязкости. Упругие деформации, отвечающие началу заметного роста модуля по сравнению с G_0 , составляют $\sim 100\%$ (1 отн. ед.), т. е. даже весьма большие обратимые деформации еще не вызывают появления каких-либо нелинейных эффектов.

Для полимеров с узкими ММР характерен резкий рост модуля (увеличение жесткости) с повышением напряжения, так что при предельно высоких касательных напряжениях τ_s , до которых возможно вязкое течение, следует ожидать достижение значений $G \approx 1,5 \cdot 10^6$ дин/ cm^2 , т. е. значений в десятки раз больших G_0 . В этом отношении полимеры с узкими ММР отличаются от полидисперсных образцов, для которых G_0 существенно ниже, чем у монодисперсных [10, 11] и, согласно сделанным оценкам [12], G может превысить G_0 всего в несколько раз. Значения максимально достижимых высокоэластических деформаций (деформаций, отвечающих переходу в высокоэластическое состояние при напряжении τ_s) для исследованных образцов составляет всего ~ 2 отн. ед. ($\sim 200\%$). Это подтверждает представление о полимерах с узкими ММР как о жестких материалах, не способных к развитию очень больших обратимых деформаций. Последнее остается привилегией полидисперсных образцов, а в особенности растворов высокомолекулярных полимеров в маловязких растворителях. Поэтому реальная возможность развития высокоэластических деформаций связана не только с существованием достаточно длинных макромолекул, но и с выполнением требования их размещения в относительно маловязкой непрерывной среде.

Высокоэластичность полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, обусловлена тем же фактором, что и упругость сеток химических связей в резинах – отклонением конформаций макромолекул, состоящих из сегментов, от равновесных состояний. Поэтому можно попытаться использовать основную формулу классической статистической теории высокоэластичности для обсуждения полученных результатов. Согласно этой модели, модуль высокоэластичности G_{vz} выражается через молекулярную массу отрезка цепи между узлами сетки M_0 соотношением $G_{vz} = \rho RT/M_0$. Отсюда при $G_0 = (3-6) \cdot 10^4$ дин/ cm^2 значения M_0 должны были бы составлять $(4-8) \cdot 10^5$, что превосходит значения молекулярных масс многих из использованных в настоящей работе образцов. Сомнительность физического смысла такой оценки, по-видимому, связана с тем, что при низких скоростях деформации нельзя говорить о сетке с какими-либо определенными

параметрами из-за малости времени релаксации (процесса перестройки узлов) по сравнению с характерным временем деформирования. Если же за $G_{\text{вз}}$ принять значение \bar{G}^* , которое отвечает переходу полимера в высокоэластическое состояние, когда времена релаксации становятся малыми по сравнению с характерными временами воздействия (и поэтому в масштабе внешней временной шкалы сетка зацеплений оказывается стабильной), то в этом случае при $G = G^* = 2 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$ значения M_0 оказываются близкими $1,2 \cdot 10^4$, что составляет $2M_c$, где по вискозиметрическим данным $M_c = 5,6 \cdot 10^3$. Эта оценка M_0 имеет определенный физический смысл и отвечает молекулярной массе, при достижении которой в полимергомологическом ряду выделяется плато высокоэластичности [13]. Впрочем, трудно требовать от формулы для $G_{\text{вз}}$ некоторого абсолютного значения M_0 , так как сама эта формула определена с точностью до некоторого множителя, порядка единицы.

При переходе к полидисперсным полимерам, которые в данной работе моделировали смесями образцов с узкими ММР, существенно усложняются закономерности влияния молекулярных характеристик на проявления вязкостных и высокоэластических свойств, поскольку различные фракции дают разный вклад в наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 и модуль G_0 . Значения η_0 полидисперсных образцов наиболее четко связывают со средневесовой молекулярной массой \bar{M}_w , полагая, что вместо M в формуле $\eta_0 = A \cdot M^\alpha$ (где α – константа, близкая к 3,5, а A зависит от температуры) должно в общем случае стоять значение \bar{M}_w . Как нами было показано [14], в действительности роль высокомолекулярных фракций обычно скрывается несколько сильнее, чем этого можно было бы ожидать из формулы $\eta = A \cdot \bar{M}_w^\alpha$. Только введение эмпирической поправки, учитывающей этот эффект, позволяет количественно удовлетворительно описать зависимость η_0 от молекулярных параметров, которая принимает вид

$$\eta_0 = A \bar{M}_w^\alpha (M_z/M_w)^{1.5} \quad (2)$$

Следует подчеркнуть, что определяющее значение для η_0 имеет все же средневесовая молекулярная масса, дальнейшие уточнения носят характер поправок второго порядка, хотя эти поправки количественно могут быть довольно значительными.

Зависимость вязкости от состава смеси также удовлетворительно описывается некоторыми формулами, приводимыми в литературе. Например, из рис. 3 видно, что зависимость вязкости от ММР полидисперсных образцов хорошо описывается теоретическими соотношениями, полученными Грессли [15]. Высокоэластические свойства текущих полимеров в большей степени, чем η_0 , зависят от их полидисперсности, определяясь отношением моментов ММР, но не средними значениями молекулярных масс. Для описания зависимости G_0 от ММР полимера в литературе предлагались различные подходы и эмпирические соотношения. Так, согласно Ниномия – Ферри [16], при смешении происходит изменение времен релаксации каждого из компонент. Тогда, вычисляя модифицированный релаксационный спектр смеси и находя η_0 и G_0 как его интегральные характеристики, можно найти зависимости вязкости смеси $\eta_{\text{см}}$ и ее податливости $I_{\text{см}}$ (величины, обратной модулю) от состава. Практически это делалось следующим образом. Сопоставляя формулу для $\eta_{\text{см}}$ с экспериментальными данными, находили входящие в нее константы так, чтобы обеспечить наилучшее согласие теории с экспериментом; затем эти константы использовали для расчета зависимости G_0 от состава. Согласно теории Грессли [15], суммирование вкладов фракций с различной длиной цепи, пропорциональных их числовому содержанию, в вязкоупругие потери при деформации полимера приводят к расчетной зависимости $G_{\text{см}}$. Кроме этих теоретических соотношений в литературе предлагались эмпирические формулы для расчета $G_{\text{см}}$,

которые в основном сводятся к выражению вида

$$G_{\text{см}}^{-1} = G_0^{-1} (\bar{M}_z / \bar{M}_w)^n, \quad (3)$$

где $n=2$ [17] или $3,7$ [18]. Иногда вместо (\bar{M}_z / \bar{M}_w) предлагали использовать комплекс $(\bar{M}_{z+1} \cdot \bar{M}_z / \bar{M}_w^2)$ [19]. Сравнение экспериментальных данных по зависимости G_0 от состава бинарных смесей ПБ с узкими ММР с различными обсуждавшимися выше соотношениями приведены на рис. 4, из которого видна неудовлетворительность предлагавшихся теорий и формул. Это относится к невозможности одновременного обеспечения согласия

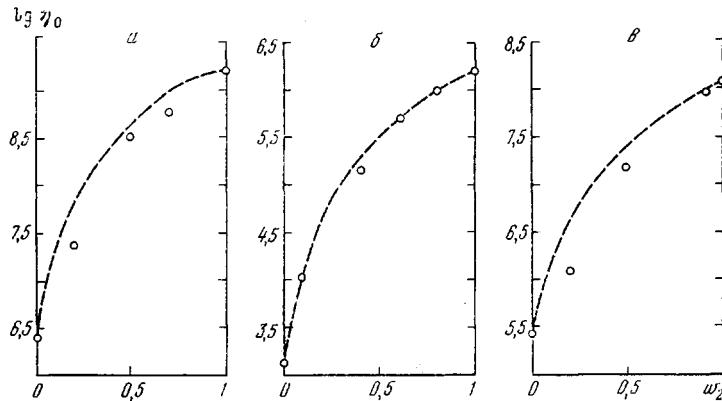


Рис. 3. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 (пазы) от состава бинарных смесей; точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – расчет по теории Грессли; w_2 – содержание высокомолекулярного компонента в смеси (вес. доли)

Здесь и на рис. 4 и 6 – молекулярные массы исходных ПБ в смеси $M \cdot 10^{-3} = 1,5$ и $5,8$ (a), $0,2$ и $1,41$ (b) и $0,8$ и $3,2$ (c)

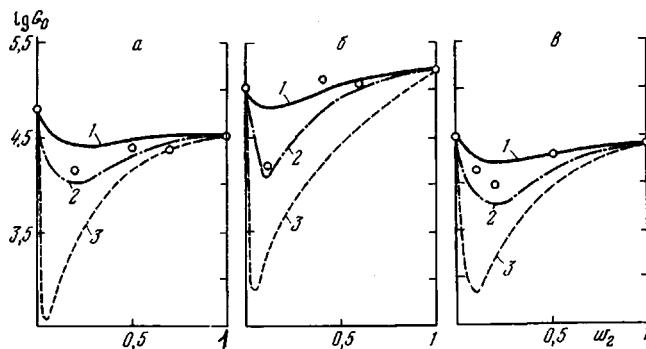


Рис. 4. Сравнение экспериментально определенных зависимостей G_0 (дин/см²) от состава бинарных смесей ПБ с рассчитанными по теориям Преста [10] (1), Нипомия – Ферри [16] (2) и Грессли [15] (3)

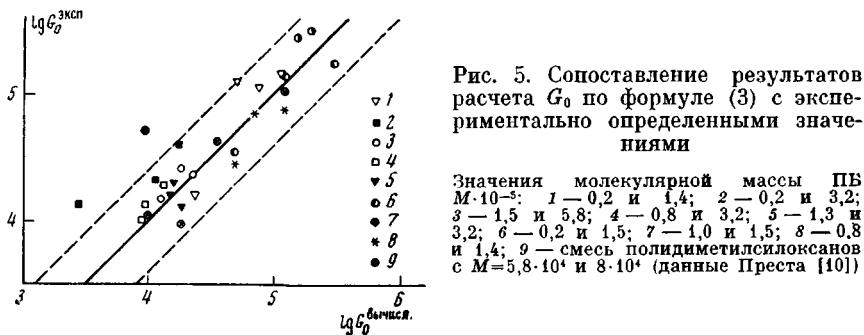
расчета с экспериментом для крайних точек, значения G_0 в которых могут быть в общем случае разными, и к несовпадению рассчитанной формы зависимости G_0 от состава с экспериментальными точками. Для описания зависимости G_0 от состава смеси можно предложить эмпирическую формулу

$$G_0^{-1} = \frac{1}{M_w^n} [w_1 M_1^n I_1 + w_2 M_2^n I_2] \quad (4)$$

Это выражение является обобщением формулы Преста, который исследовал аналогичное выражение, принимая $n=2$ [10]. Для полученных экспериментальных, так же как и для некоторых литературных данных, наи-

лучшее согласие расчетных и экспериментальных данных достигается, если принять более высокое значение $n \approx 2,7 - 2,8$ (рис. 5). Интересно отметить, что $n \approx (\alpha - 1)$, где α — показатель степени в зависимости $\eta_0 \sim M^\alpha$.

Высокомолекулярные компоненты усиливают проявления всех характеристик высокоэластичности полимера. Это видно не только из обсуждавшихся выше данных по значениям G_0 , но и результатов определений коэффициента нормальных напряжений ζ_0 . Значение ζ_0 в наиболее резкой степени зависит от молекулярного состава полимера и для исследовавшихся смесей изменяется более чем в 10^6 раз (рис. 6). На рис. 6 приведено сопоставление экспериментально определенной зависимости ζ_0 от состава смесей различных фракций со значениями ζ_0 , рассчитанными по степенной формуле, где в качестве определяющего параметра использовались значения \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z — нижние, средние и верхние кривые соответственно



на рис. 6. Видно, что в качестве грубой меры ММР, определяющей ζ_0 , можно использовать значение \bar{M}_w , что дает более точные значения ζ_0 , чем использование в качестве определяющего параметра ММР значений \bar{M}_n или \bar{M}_z . Полученная при этом ошибка, однако, может быть весьма значительной (хотя она и не очень заметна при огромном масштабе суммарного изменения ζ_0 , показанного на рис. 6).

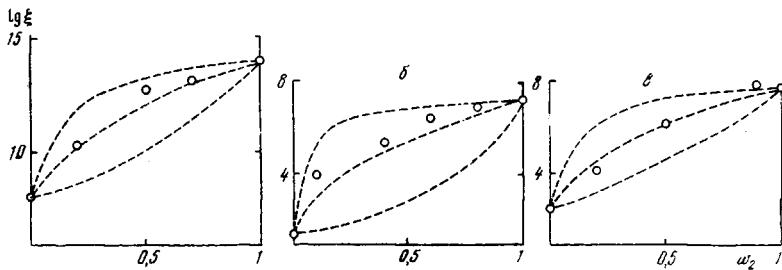


Рис. 6. Зависимость коэффициента нормальных напряжений ζ_0 ($\text{дин}\cdot\text{сек}^2/\text{см}^2$) от ММР для смесей ПБ различного состава; точки — экспериментальные данные, пунктир — расчет по различным усредненным значениям молекулярной массы

В настоящей работе представлены результаты сопоставления характеристики ММР с реологическими константами смесей — η_0 , G_0 и ζ_0 . Эти данные дают качественное представление о закономерностях влияния ММР на вязкоупругие свойства полидисперсных полимеров. Более полное количественное описание наблюдаемых эффектов требует понимания общего характера влияния смешения на изменение релаксационных спектров всех фракций полимера.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, Ю. П. Юдин, Высокомолек. соед., A14, 2425, 1972; J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972.
 2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., A11, 1221, 1969.
 3. М. П. Забугина, Диссертация, 1970.
 4. А. Я. Малкин, М. П. Забугина, Механика полимеров, 1975, 335.
 5. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
 6. N. Nemoto, H. Odani, M. Kurata, Macromolecules, 5, 531, 1972.
 7. N. Nemoto, M. Moriwaki, H. Odani, M. Kurata, Macromolecules, 4, 215, 1971.
 8. А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, М. П. Забугина, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., A12, 120, 1970.
 9. А. Я. Малкин, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 171.
 10. W. M. Prest, Jr., J. Polymer Sci., 8, A-2, 1897, 1970.
 11. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, С. И. Сергеенков, М. П. Забугина, Л. В. Титкова, Ю. Г. Яновский, В. Г. Шалганова, Европ. Polymer J., 9, 1231, 1973.
 12. А. И. Исаев, Г. В. Бережная, А. Я. Малкин, Инженерно-физический ж., 24, 91, 1973.
 13. А. Я. Малкин, Е. А. Дзюра, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 188, 1328, 1969.
 14. А. Я. Малкин, Г. Н. Жангереева, М. П. Забугина, Высокомолек. соед., A16, 2360, 1974.
 15. W. W. Graessley, J. Chem. Phys., 54, 5143, 1971.
 16. K. Ninomiya, J. D. Ferry, J. Macromolec. Sci., B3, 237, 1969.
 17. W. L. Peticolas, E. Menefee, J. Chem. Phys., 35, 951, 1961.
 18. N. J. Mills, Europ. Polymer J., 5, 675, 695, 1969.
 19. H. Leaderman, K. G. Smith, L. C. Williams, J. Polymer Sci., 36, 233, 1959.
-