ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIX 1977 № 4

УДК 541.64:539.3

О ФИБРИЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ХОЛОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

А. Л. Волынский, Г. М. Луковкин, Н. Ф. Бакеев

Описана модель, представляющая процесс холодной вытяжки полимера как неоднородную деформацию, осуществляемую при наличии концентраторов напряжения. Предполагают в концентраторе напряжения наличие избыточного свободного объема и локальной ориентации цепей макромолекул. Изучены свойства такой модели на ЭВМ и обнаружено, что процесс холодной вытяжки полимера, приводящий к образованию шейки, проходит через стадию агрегации макромолекул на дискретные структурные элементы. На основании полученных данных сделаны выводы о механизме холодной вытяжки полимеров и подчеркивается роль поверхностных явлений в этом процессе.

Явление фибриллизации, наблюдаемое в ориентированных полимерных системах, в настоящее время достаточно хорошо описано [1—3]. В многочисленных исследованиях показано, что фибриллярная морфология присуща практически любым ориентированным полимерным системам как на основе кристаллических, так и аморфных полимеров. Хотя фибриллизация является фундаментальным свойством полимеров, возникновение фибрилл в процессе их ориентации, т. е. появление межфазных границ раздела между фибриллами, остается до настоящего времени невыясненным. Имеются данные [4], что в кристаллических полимерах ориентационный (фибриллярный) надмолекулярный порядок, появляющийся при ориентации полимера, является в определенной степени следствием исходной структуры полимера на светооптическом уровне (по данным малоуглового светорассеяния). Однако не ясна до настоящего времени связь исходной структуры полимера со структурой, получаемой в процессе его ориентационной вытяжки на рентгеновском уровне. Это касается как кристаллических, так и аморфных полимеров, тем более что в последнем случае структура исходного полимера в полной мере еще не установлена. В отношении кристаллических полимеров можно привести ряд исследований, авторы которых приходят к выводу, что в процессе ориентационной вытяжки происходит полное плавление исходной кристаллической структуры полимера, и возникающая фибриллярная морфология ориентированного полимера определяется только условиями вытяжки, а не параметрами исходной структуры [5, 6]. Имеющиеся в литературе попытки объяснения фибриллизации полимера носят качественный характер и не обоснованы экспериментально [7, 8], так что вопрос о происхождении фибрилл в ориентированных полимерах остается открытым. В данной работе сделана попытка описания фибриллизации полимера с помощью моделирования процесса вытяжки на ЭВМ.

Эксперименты по машинному моделированию проводили на ЭВМ БЭСМ-3М. Алгоритм, реализующий поиск равновесного геометрического состояния модельной системы по заданным бинарным потенциалам взаимодействия, написан на языке «АЛГОЛ-60». Характеристикой равновесности ансамбля была выбрана полная потенциальная энергия системы, минимальному значению которой соответствовала равновесная геометрия. При поиске минимума потенциальной энергии внутри одного

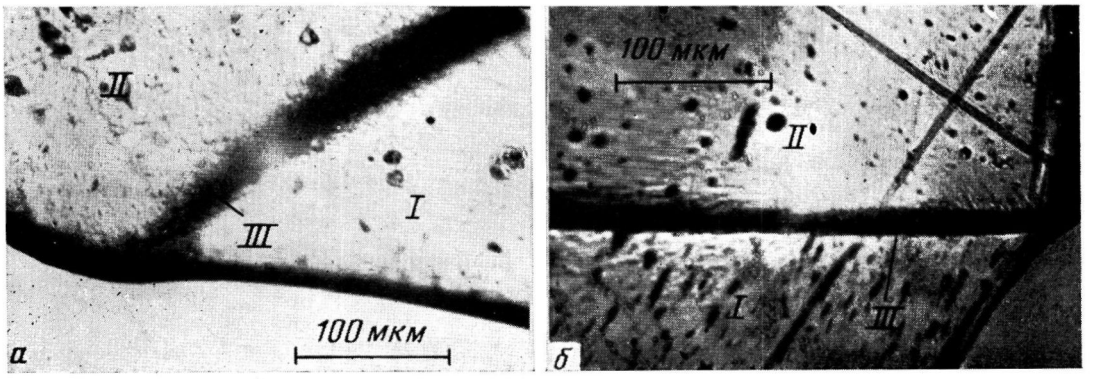

Рис. 1. Микрофотографии образцов ПЭ (*а*) и аморфного ПЭТФ (*б*):

I — область шейки, II — область неориентированного полимера, III — зона переходного слоя

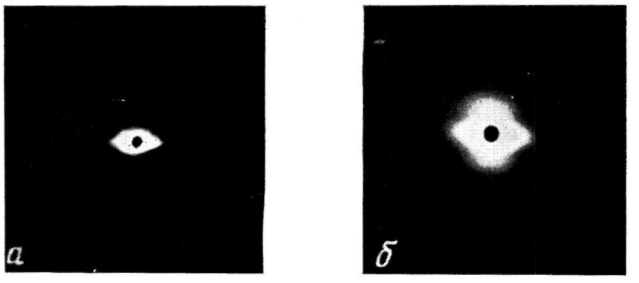

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы от зоны переходного слоя в вытянутых образцах стеклообразного ПЭТФ (*а*) и ПЭ (*б*)

цикла поиска проводилась последовательная минимизация потенциальной энергии каждой частицы по ее координатам в поле зафиксированных остальных частиц. Получаемая величина потенциальной энергии считалась минимальной, если ее уменьшение за два последних цикла не превышало 1% от величины полной энергии. Получаемые характеристики равновесных систем и характер приближения системы к равновесию позволяют считать выбранный алгоритм удачным для решения поставленной задачи.

Бинарные потенциалы взаимодействия были выбраны в следующей форме:

$$\varphi_i = \frac{K_1 r_i^2}{2} - \sum_{j \neq i} \left(\frac{K_2}{2} r_{ij}^2 \exp\left\{ -\frac{r_{ij}^2}{R_0^2} \right\} \right),$$

где K_1 и K_2 и R_0 — характеристики, определяющие численные значения потенциалов; r_i — отклонения i-й частицы от начального положения; r_{ij} — расстояние между взаимодействующими частицами. Вид потенциалов выбран исходя из соображений удобств расчета, а член, описывающий межчастичное взаимодействие, выбран не обращающимся в бесконечность при $r_{ij}=0$ для того, чтобы предотвратить случайные остановки ЭВМ на начальной стадии поиска, если в начальном распределении частиц встречаются малые значения r_{ij}. Подобная модификация вандерваальсового потенциала соответствует аномально бо́льшим поперечным сжимаемостям полимерных цепей, но не искажает, по нашему мнению, качественной картины. Микрофотографии были получены с помощью микроскопа МИН-8. Малоугловые рентгенограммы были получены при использовании установки [9] по стандартной методике.

Как было отмечено выше, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что фибриллярная морфология присуща ориентированным полимерным системам. В то же время известно, что молекулярная ориентация полимера может быть достигнута двумя принципиально различными путями: 1) ориентация расплава, раствора или полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии с последующей фиксацией возникшей структуры; 2) ориентация полимера, имеющего устойчивую структуру путем его холодной вытяжки.

Оказывается, что фибриллярная морфология присуща полимерам, ориентированным в основном по второму механизму. Ориентация полимера из расплава даже при очень больших величинах фильерной вытяжки и высоких степенях молекулярной ориентации приводит к образованию сферолитной морфологии [4]. Похожая картина наблюдается и при ориентационной кристаллизации каучука [1]. Для получения фибриллярной структуры пленок и волокон, обладающих ценными физико-механическими свойствами, необходима ориентационная вытяжка, которую проводят с уже сформованным твердым полимером. Явление фибриллизации полимеров было подробно рассмотрено Френкелем, который пришел к выводу, что в случае синтетических полимеров оно является обязательным следствием ориентационной вытяжки [1]. Это в полной мере относится как к кристаллическим, так и к аморфным полимерам. Полимеры, ориентированные двумя описанными выше путями, различаются не только морфологически. Бэрхем и Келлер [10] провели подробный сравнительный анализ ориентированных полимерных структур, получаемых из ПЭ, и пришли к выводу, что «...на всех уровнях от электронно-микроскопического до макроскопического имеются фундаментальные отличия у ориентированных полимеров в зависимости от того, получены ли они прямой кристаллизацией или в результате деформации уже полученного кристаллического материала». Одним из свойств, которое они считают фундаментальным для ориентированного полимера, является его усадка в процессе отжига. Полимерные ориентированные системы, полученные в процессе холодной вытяжки, обнаруживают значительную усадку при отжиге в температурном интервале значительно ниже температуры плавления [11]. В то же время полимер, получивший ориентацию в расплаве, практически не обнаруживает усадки вплоть до температуры плавления. Этот вывод в полной мере можно распространить и на ориентированные аморфные полимеры, заменив температуру плавления температурой стеклования [12—14]. Таким образом, ориентированные полимерные материалы, получаемые при ориентации в процессе холодной вытяжки (независимо от того, кристаллические они или

аморфные), приобретают фибриллярную структуру и специфические механические свойства.

Рассмотрим некоторые особенности фибриллярной структуры полимера, полученной в процессе холодной вытяжки. Структура такого рода представляет собой плотноупакованный агрегат фибриллярных элементов диаметром десятки-сотни ангстрем [3]. Несмотря на их плотную упаковку, фибриллярные элементы имеют четко выраженные межфазные границы раздела, которые хорошо регистрируются и электронно-микроскопически [2, 15], и с помощью рентгеноструктурного анализа [16, 17]. Механические свойства ориентированного полимера во многом обусловлены существованием реальных физических границ раздела между фибриллами, и, по мнению Петерлина, главное сопротивление деформации оказывает квазивязкий тип фрикционных сил на высокоразвитых поверхностях сдвигающихся друг относительно друга фибрилл [18]. Не менее сильное влияние фибриллярная морфология оказывает и на прочностные свойства аморфных и кристаллических полимеров [19, 20].

Таким образом, в процессе холодной вытяжки полимера происходит не только ориентация цепей макромолекул, но и формирование фибриллярных структурных элементов, обладающих физическими границами раздела. В то же время, хотя процессы холодной вытяжки полимеров исследовались очень детально, ни одна из существующих теорий или модельных представлений для описания этого процесса не включает в себя влияние фибриллизации [21—29]. Другим фактором, характерным для процесса холодной вытяжки, является хорошо известное явление ярко выраженной неоднородности такой деформации, т. е. при этом происходит локальная деформация материала в узком переходном слое между ориентированной и неориентированной частями полимера и «прохождение» этого слоя через весь образец [30, 31].

Для выяснения взаимосвязи процессов фибриллизации и холодной вытяжки полимеров рассмотрим подробнее явление образования шейки. Как известно, шейка возникает где-либо в одном месте образца, после чего по мере развития деформации распространяется на всю рабочую часть. Как было отмечено выше, независимо от исходной структуры полимера материал шейки носит фибриллярный характер. Следовательно, главное внимание следует уделить изучению структуры и процессов, происходящих в переходной области на границе между его ориентированной и неориентированной частями. На рис. 1 представлены микрофотографии таких переходных участков для образцов ПЭ (*а*) и аморфного ПЭТФ (*б*), деформированных при комнатной температуре. Переходный слой отчетливо виден на микрофотографиях для обоих полимеров. Интенсивная темная полоса на границе между ориентированной (I) и неориентированной (II) частями полимера, видимо, обусловлена рассеянием света на микронеоднородностях, характерных для структуры переходного слоя. От переходных слоев соответствующих полимеров были получены малоугловые рентгенограммы (рис. 2). Характерное диффузное рассеяние свидетельствует о сильной разрыхленности переходного слоя в обоих полимерах с размерами микропустот 100—1000 Å. Для образца ПЭ (рис. 2, *б*) видны также и меридиональные рефлексы, связанные с появлением большого периода, что свидетельствует о значительной ориентации полимера в зоне переходного слоя. В то же время не удается зарегистрировать заметного диффузного рассеяния от неориентированной части полимера и от участка полимера уже перешедшего в шейку. Следовательно, переход полимера из неориентированного состояния в ориентированное в процессе холодной вытяжки сопровождается разрыхлением полимера и образованием структуры, имеющей границы раздела и микропустоты (рис. 1 и 2, см. вклейку к стр. 705).

Эти данные представляются нам весьма важными, на их основании возможно построить модель, учитывающую особенности процесса холодной вытяжки и изучить ее путем машинного эксперимента.

Предположим, что при нагружении аморфного или кристаллического полимера в нем на каком-либо концентраторе напряжения, например неоднородности структуры или микродефекте, происходит локальное увеличение свободного объема полимера и ориентация в этом объеме цепей макромолекул. Это состояние (рис. 3) мы будем считать исходным для эксперимента. Представления об увеличении объема полимера в процессе его деформирования достаточно хорошо обоснованы [32, 33]. Можно полагать, что такое локальное увеличение объема может достигать высоких величин [34], в результате чего в стеклообразном полимере реализуется сегментальная подвижность [33] или локальная подвижность участков основных цепей полимера [22, 35]. На рис. 3 представлена схема сечения микрообъема ΔV, образовавшегося в результате приложенного к полимеру разрывного напряжения. Координаты точек пересечения ориентированных макромолекул с плоскостью, перпендикулярной направлению приложенного напряжения (плоскость xy), образуют некоторый ансамбль точек на этой плоскости. Будем считать для простоты, что макромолекулы в микрообъеме ΔV расположены хаотически, в связи с чем начальное распределение множества точек на плоскости xy зададим случайным образом. Подвижность цепей, пересекающих плоскость xy в направлении, перпендикулярном оси растяжения (т. е. подвижность каждой из точек в плоскости xy), будет ограничена тем, что их концы жестко закреплены в противоположных стенках микрообъема ΔV. Следовательно, координаты точек пересечения макромолекулами плоскости xy смогут изменяться только в определенной окрестности их начальных положений. Однако если предположить, что по мере развития деформации объем ΔV увеличивает свои размеры в направлении оси растяжения, то, следовательно, увеличивается и длина пересекающих его цепей. Это неизбежно должно привести к увеличению подвижности центральных участков цепей, координаты которых мы рассматриваем на плоскости xy (по аналогии с движением струны с двумя закрепленными концами). Изменяя параметр K_1 от ∞ (начальное состояние, подвижность равна нулю) до $K_1=0$ (состояние полностью свободного перемещения точек на плоскости xy), мы фактически моделируем поведение макромолекул в процессе вытяжки в микрообъеме ΔV. Иными словами, по мере растяжения возрастает подвижность полимерных цепей, которая возможна в стеклообразном полимере благодаря большой доле свободного объема в концентраторе напряжения.

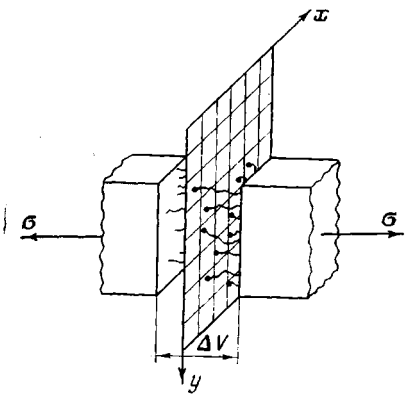

Рис. 3. Схема концентратора напряжения, возникшего в стеклообразном или кристаллическом полимере под действием разрывного напряжения

С другой стороны, очевидно, что разобщенные в микрообъеме цепочки будут взаимодействовать друг с другом. Такого рода взаимодействие моделируется потенциалом типа вандерваальсового взаимодействия. Таким образом, эксперимент состоял в том, что при заданной интенсивности теплового движения, определенной ограниченности подвижности точек на плоскости xy и некотором взаимодействии между ними система приходила в равновесное состояние, характеризующееся минимальной энергией из начального состояния, заданного случайным образом.

Рассмотрим некоторые результаты таких экспериментов. На рис. 4 представлены диаграммы начального состояния описанной выше системы (*а*) и равновесные состояния (*б*, *в*), которые система приобрела в результате релаксации при различных значениях константы K_1, характеризующей ограничение подвижности точек в плоскости xy. Эти данные сопостав-

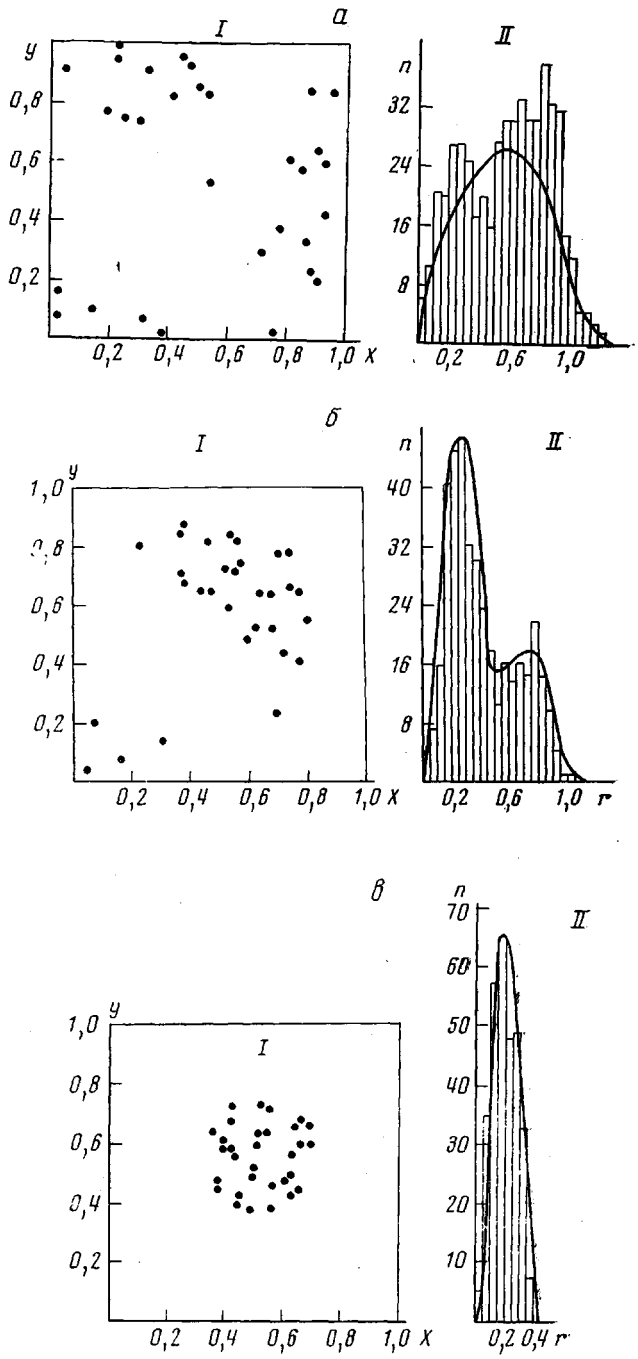

Рис. 4. Диаграммы состояний модельной системы (I) и соответствующие им диаграммы распределений расстояний между точками (II) для начального состояния системы (*а*) и равновесных состояний (*б*, *в*), соответствующих различным значениям константы K_1

лены с диаграммами распределения равновесных расстояний между точками. Как видно на рис. 4, *а*, начальное состояние характеризуется случайным распределением этих расстояний, близким к максвелловскому распределению, но весьма несовершенным из-за сравнительно малого количества точек. Однако по мере растяжения ориентированные макромолекулы в

этих условиях начинают агрегировать, что становится возможным из-за увеличения их подвижности. Это хорошо видно на диаграммах, но особенно отчетливо проявляется на кривых распределения. Нетрудно заметить, что такая кривая приобретает бимодальный характер с двумя хорошо разрешенными максимумами. Дальнейшая вытяжка приводит к появлению одномодального распределения равновесных расстояний со смещением максимума в область меньших значений r. На диаграммах отчетливо видно, что при этом точки группируются в узкой области в центральной части плоскости xy. Таким образом, по мере изменения параметра K_1, характеризующего длину проходных молекул, резко изменяется среднее равновесное расстояние между координатами точек на плоскости xy. Рис. 5 хорошо иллюстрирует этот переход. Весьма важным кажется вывод о том, что такой переход осуществляется через стадию «расслаивания» системы до состояния с двумя характеристическими расстояниями, т. е. общее множество точек отчетливо разбивается на ряд меньших агрегатов с характерным для них распределением расстояний между элементами. Это расстояние практически совпадает с расстоянием между точками в конце перехода, т. е. эти агрегаты фактически являются зародышами новой «фазы» в процессе перехода. По мере дальнейшей вытяжки такие агрегаты взаимодействуют друг с другом, образуя единый ансамбль.

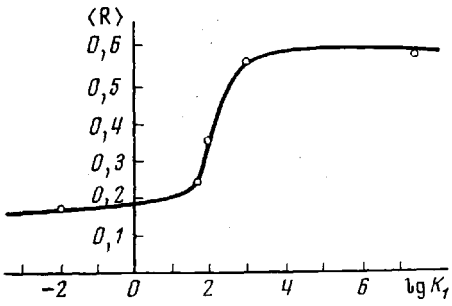

Рис. 5. Зависимость среднего ⟨R⟩ равновесного расстояния между точками от величины константы K_1

Представленные экспериментальные данные позволяют предложить следующий механизм холодной вытяжки полимера (рис. 6). При растяжении стеклообразного или кристаллического полимера вследствие неоднородности их структуры [36] в наиболее слабом месте возникает значительная концентрация напряжения [34], заметно превышающая общий средний уровень приложенного напряжения. Макроскопически это приводит к неоднородности деформации по объему стеклообразного или кристаллического полимера в целом, что проявляется в появлении шейки на каком-либо одном участке образца. Такого рода локальная деформация на концентраторе напряжения может легко возникнуть из-за замедленности релаксационных процессов в органических стеклах или кристаллических полимерах. В таком концентраторе напряжения макромолекулы локально ориентируются друг относительно друга. Естественно, что в рассматриваемом объеме резко возрастает доля свободного объема полимера, в связи с чем реализуется его сегментальная подвижность [22, 34, 35]. Особенностью такой подвижности является способность макромолекул лишь к ограниченному движению (благодаря их гибкости), поскольку концы макромолекул зафиксированы в стеклообразной или кристаллической матрице, в объеме которой тепловое движение макромолекул подавлено (рис. 6, *а*). По мере растяжения способность к колебательному тепловому движению цепей макромолекул возрастает. Это приводит к тому, что отдельные участки гибких полимерных цепочек, ориентированные в направлении действующей силы, могут сближаться друг с другом на расстоянии действия вандерваальсовых сил и агрегировать. Как было продемонстрировано выше, из-за ограниченной подвижности таких цепей их агрегация происходит неравномерно и приводит к образованию дискретных фибрилл, состоящих из ориентированных макромолекул. В результате такой агрегации образуются межфазные поверхности раздела и микропустоты, наличие которых отчетливо регистрируется в переходных слоях между ориентированной и неориентированной частями полимера, подвергнутого холодной вытяжке (рис. 6, *б*). После того как произойдет агрегация полимерных цепей в

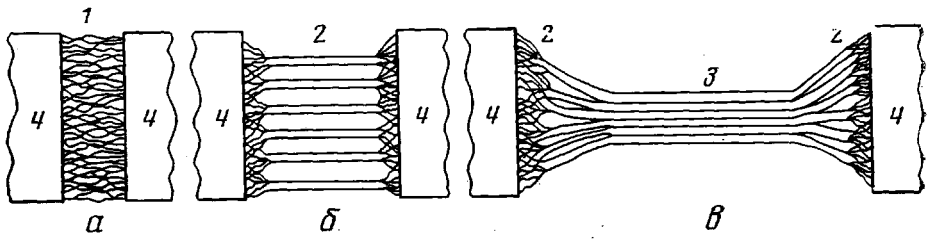

Рис. 6. Схема, иллюстрирующая процесс холодной вытяжки стеклообразного или кристаллического полимера: *1* — концентратор напряжения; *2* — переходный слой; *3* — шейка; *4* — блочный неориентированный полимер

фибриллы, последние можно рассматривать как участки новой фазы полимера, имеющей свой комплекс физико-механических свойств. Эти участки разделены в пространстве физическими поверхностями раздела. Внутри фибрилл ориентированный полимер находится в стеклообразном состоянии, так как доля свободного объема у агрегировавших макромолекул резко падает по сравнению с их состоянием в концентраторе напряжения или в переходном слое.

Очевидно, что образовавшийся ансамбль полимерных фибрилл с диаметром 30—600 Å [15, 37] имеет весьма высокоразвитую поверхность и оказывается термодинамически неустойчивым. Так как деформация полимера приводит к непрерывному росту длины фибрилл, то они, в свою очередь, как это следует из рассмотрения модели, начинают слипаться (коагулировать) друг с другом боковыми поверхностями, что макроскопически проявляется в появлении в образце шейки (рис. 6, *в*). Поскольку в этом случае происходит коагуляция (а не коалесценция) фибрилл, шейка полимера имеет фибриллярную структуру. Дальнейшая вытяжка, согласно предложенному механизму, реализуется путем перемещения переходного слоя через весь образец до полного перехода его в шейку благодаря эффекту ориентационного упрочнения материала.

Предложенная модель позволяет объяснить также особенности холодной вытяжки полимера в присутствии адсорбционно-активной среды. При деформации полимера в присутствии такой среды в возникающие концентраторы напряжения резко возрастает скорость диффузии низкомолекулярного вещества [34, 38]. Проникая в зону переходного слоя, структура которого рассмотрена выше, низкомолекулярное вещество адсорбируется на высокоразвитой поверхности образовавшихся фибрилл и существенно понижает их поверхностную энергию. В результате, в заметной степени будет подавлена возможность коагуляции отдельных фибрилл и дальнейшее растяжение будет приводить не к образованию монолитной шейки, а к появлению у полимера специфической структуры микротрещин, главной особенностью которых является наличие высокого уровня межфазных поверхностей раздела [39, 40].

Таким образом, возникающие при холодной вытяжке фибриллы полимера следует рассматривать как статистические агрегаты цепей ориентированных макромолекул, параметры которых зависят от интенсивности теплового движения, гибкости цепей полимера, модуля исходного неориентированного полимера и межмолекулярного взаимодействия. Фибриллярная морфология ориентированного полимера обусловлена подвижностью макромолекул в зоне с высокой долей свободного объема (концентраторе напряжения), а также высоким модулем и низкой скоростью релаксационных процессов в стеклообразном или кристаллическом полимере. Этим, видимо, объясняется глубокая аналогия, неоднократно отмеченная ранее [41, 42], процессов холодной вытяжки стеклообразных и кристаллических полимеров. С точки зрения описанной выше модели на фибриллярную морфологию, полученную в процессе холодной вытяжки, не должна оказывать решающего влияния морфология исходного полимера, поскольку

процессу фибриллизации должен предшествовать процесс разрушения исходной структуры полимера.

Особо следует подчеркнуть роль поверхностных явлений, сопровождающих процесс холодной вытяжки полимера. Действительно, образование макроскопической шейки, с точки зрения предложенного механизма, происходит путем непрерывного перехода полимера через стадию диспергированного состояния с образованием физических границ раздела между фибриллярными элементами структуры, имеющими коллоидные размеры, и последующей их коагуляцией в зоне переходного слоя. Появление специфических микротрещин при растяжении стеклообразного полимера [39, 40] является следствием стабилизации фибриллярной структуры полимера благодаря адсорбции адсорбционно-активной среды и также во многом определяется поверхностными явлениями.

Авторы выражают признательность В. А. Кабанову за полезные дискуссии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Я. Френкель*, В кн. Ф. Х. Джейла «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 502.
2. Структура волокон, под ред. Д. В. С. Херла и Р. Х. Петерса, «Химия», 1969.
3. *А. И. Слуцкер*, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 515.
4. *В. Г. Баранов*, Диссертация, 1972.
5. *В. А. Каргин, Т. И. Соголова*, Ж. физ. химии, *27*, 1039; 1208; 1213; 1325; 1953; Докл. АН СССР, *88*, 867, 1953.
6. *Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., *А13*, 2691, 1971.
7. *D. Heikens, W. B. Van den Berg*, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 228.
8. *G. S. Y. Yeh*, J. Macromolec. Sci., *B7*, 729, 1973.
9. *В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин*, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
10. *P. Barham, A. Keller*, J. Polymer Sci., Polymer Letters, *13*, 197, 1975.
11. *B. Belbeoch, A. Guinier*, Makromolek. Chem., *31*, 1, 1959.
12. *Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский*, Высокомолек. соед., *6*, 52, 1964.
13. *С. А. Аржаков, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *Б13*, 318, 1971.
14. *В. И. Бекичев*, Высокомолек. соед., *А16*, 1745, 1974.
15. *С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., *4*, 282, 1962.
16. *R. Hosemann*, J. Appl. Phys., *34*, 25, 1963.
17. *В. С. Куксенко, О. Д. Орлова, Л. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., *А15*, 2517, 1973.
18. *A. Peterlin*, Intern. J. Fract., *11*, 761, 1975.
19. *J. W. Curtis, L. R. G. Treloar*, Nature, *220*, 60, 1968.
20. *A. Peterlin*, J. Macromolec. Sci., *B7*, 705, 1973.
21. *Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон*, Ж. техн. физики, *21*, 267, 1951.
22. *T. E. Brady, G. S. Y. Yeh*, J. Macromolec. Sci., *B9*, 659, 1974.
23. *D. I. Matz, W. G. Guldemond, S. L. Cooper*, J. Polymer Sci., *10*, *A-2*, 1917, 1972.
24. *R. A. Duckett, S. Rabinowitz, I. M. Ward*, J. Mater. Sci., *5*, 909, 1970.
25. *L. A. Davis, C. A. Pampillio*, J. Appl. Phys., *43*, 4285, 1972.
26. *R. E. Robertson*, J. Appl. Polymer Sci., *7*, 443, 1963.
27. *I. D. Ferry, R. A. Straton*, Kolloid-Z., *171*, 107, 1970.
28. *P. B. Bowden, S. Raha*, Phil. Mag., *29*, 149, 1974.
29. *A. Thierry, R. J. Oxborough, P. B. Bowden*, Phil. Mag., *30*, 527, 1974.
30. *А. А. Аскадский*, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
31. *Ю. С. Лазуркин*, Диссертация, 1954.
32. *W. Whitney, R. D. Andrews*, J. Polymer Sci., *C 16*, 2981, 1967.
33. *A. N. Gent*, J. Macromolec. Sci., *B8*, 597, 1973.
34. *A. Peterlin, H. G. Olf*, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1975, № 50, 243.
35. *R. M. Minini, R. S. Moore, J. R. Flick, S. E. B. Petrie*, J. Macromolec. Sci., *B8*, 343, 1973.
36. *A. S. Argon*, Pure Appl. Chem., *43*, 247, 1975.
37. *P. Beaham, M. Bevis, D. Hull*, Polymer, *14*, 96, 1973.
38. *N. Brown, S. Fisher*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *13*, 1315, 1975.
39. *R. P. Kambour*, Macromolec. Rev., *7*, 1, 1973.
40. *А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев*, Высокомолек. соед., *А17*, 1610, 1975.
41. *Р. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
42. *Г. М. Бартенев*, Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 568.