

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПО ДАННЫМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Бартенев Г. М.

По данным механической и структурной релаксации проанализировано 13 различных релаксационных переходов в полиметилметакрилате ниже и выше температуры стеклования. Рассмотрена природа отдельных переходов и предложена их классификация.

Простейший аморфный полимер селен состоит из макромолекул в виде цепочек атомов Se. Кроме релаксационного перехода (стеклования) около 280 К при низких температурах в стеклообразном состоянии у селена [1] наблюдается только один релаксационный переход при 13 К, связанный с изгибиочно-крутильными движениями связей Se—Se—Se с энергией активации 1,9 кДж/моль и с предэкспонентой в уравнении Больцмана — Аррениуса $B_i = 1,2 \cdot 10^{-12}$ с. По классификации релаксационных переходов этот переход относится к ϑ -переходу.

Простейшей цепью органических полимеров является полиэтиленовая. Как и в случае селеновой цепочки, здесь нет боковых привесков. Если исключить так называемый туннельный переход вблизи абсолютного нуля [2], то согласно работам [3, 4] у ПЭ ниже T_a наблюдается по крайней мере два β -перехода, что объясняется существованием двух аморфных структур в ПЭ.

Полимерные цепи с боковыми привесками, как известно, дают группу γ -переходов, обусловленных крутильными движениями различных макромолекулярных групп. У ПММА имеется два типа боковых привесков: α -метильная группа CH_3 , и эфирная группа COOCH_3 . Наиболее легкое вращение группы CH_3 вокруг оси $\text{O}-\text{CH}_3$ наблюдается в эфирном боковом привеске. Поэтому вначале размораживается движение этой группы. Назовем соответствующий релаксационный переход γ_1 . Движение α -метильной группы заторможено значительно больше, чем эфирной группы [5]. В соответствии с этим барьеры вращения и температуры релаксационных переходов для обеих групп будут различаться. Обозначим переход, связанный с движением α -метильной группы, как γ_2 -переход. Барьер вращения метильных групп в ПММА [5] составляет по различным данным от 1,7 до 14,6 кДж/моль. Следует ожидать, что размораживание движения $\alpha-\text{CH}_3$ групп будет происходить с энергией активации порядка 14,6 кДж/моль.

Вращение группы $-\text{OCH}_3$ в эфирном подвеске будет размораживаться при дальнейшем повышении температуры (γ_3 -переход), а затем при увеличении температуры должно происходить крутильное движение вокруг оси $\text{C}-\text{COOCH}_3$ всей эфирной группы (γ_4 -переход). Таким образом, у ПММА ниже температуры стеклования должно наблюдаться четыре γ -перехода.

Релаксационные переходы в ПММА исследовались в ряде работ [6–13]. Как правило, за исключением данных работы [12], на спектрах внутреннего трения и спектрах диэлектрических потерь ниже температуры α -максимума обычно наблюдали один-два перехода. Тонкая структура релаксационных спектров не выявлялась. В связи с этим цель настоящей работы — выявление тонкой структуры релаксационного спектра ПММА, выяснение методами релаксационной спектрометрии всех возмож-

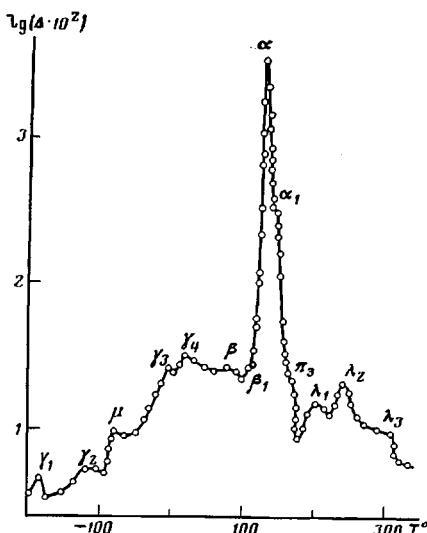


Рис. 1

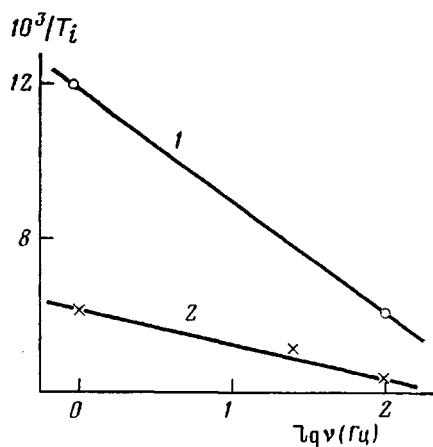


Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПММА, полученный на обратном вертикальном крутильном маятнике (Δ — логарифмический декремент затухания) при частотах 0,20–0,87 Гц. Переходам λ и α соответствует частота 0,20 Гц; β – 0,60; γ_4 – 0,78; μ – 0,85; γ_1 и γ_2 – 0,87 Гц

Рис. 2. Зависимость обратной температуры релаксационных переходов в ПММА от частоты: 1 – γ_4 , 2 – γ_2 -переход

ных релаксационных переходов в этом полимере и изучение их молекулярной природы. Объектом исследования служил атактический ПММА (без пластификатора) с $M=5,4 \cdot 10^5$, который изучался двумя динамическими методами — методом свободных затухающих и методом резонансных крутильных колебаний в интервале температур от -200 до 330° , а также методом теплоемкости (температурная зависимость в интервале от -160 до 200°).

На рис. 1 представлен спектр внутреннего трения, полученный на крутильном маятнике. Как видно, в области стеклования наблюдается два близких перехода, обозначенных как α и α_1 , причем главный из них обозначен как α -переход. В стеклообразном состоянии ближайшие переходы к температуре стеклования ($T_{\alpha}=132^{\circ}$) обозначены β и β_1 . Правда, в литературе часто β -переходом обозначают более яркий γ_4 -максимум, поскольку ближайшие T_{α} переходы β и β_1 , четко не проявляются. Расщепление α и β -переходов наблюдается не впервые [12, 14, 15] и объясняется существованием у аморфных полимеров нескольких структурных составляющих или нескольких сортов звеньев в макромолекулах. У ПММА, например [7], атактическая и синдиотактическая форма имеет близкую температуру стеклования, а изотактическая форма снижает T_c на $\sim 60^{\circ}$.

Релаксационный α -переход в ПММА наблюдался во многих работах. Для атактического ПММА были получены следующие значения T_{α} : 105° ($v=0,48$ Гц) [7], 130° (1 Гц) [8], 132° (1 Гц) [10], 117° ($v_{\text{экв}}=10^{-2}$ Гц) [12], 115° (20 Гц) [13], 120° ($v=0,12$ Гц) [16]. Наши данные для $T_{\alpha}=132^{\circ}$ ($v=0,2$ Гц) хорошо согласуются, если учесть различие в структурных особенностях ПММА различных марок.

Группа β -переходов связана с крутильными колебаниями около оси цепи и конформационными переходами в пределах звена полимерной цепи. При этом вокруг оси вращательные движения совершают и громоздкая эфирная группа. Группа α -переходов, как известно, связана с кооперативным движением группы последовательных звеньев, которые включаются в понятие сегмент полимерной цепи.

Основное внимание в настоящей работе уделено группе γ -переходов. Из рис. 1 следует, что ниже α - и β -переходов наблюдаются не четыре, а пять релаксационных переходов. Это связано с тем, что в присутствии

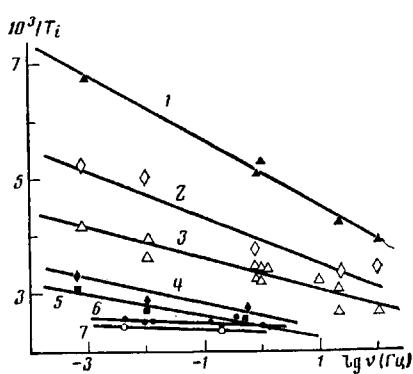


Рис. 3

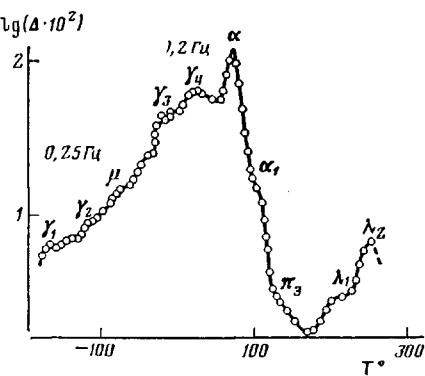


Рис. 5

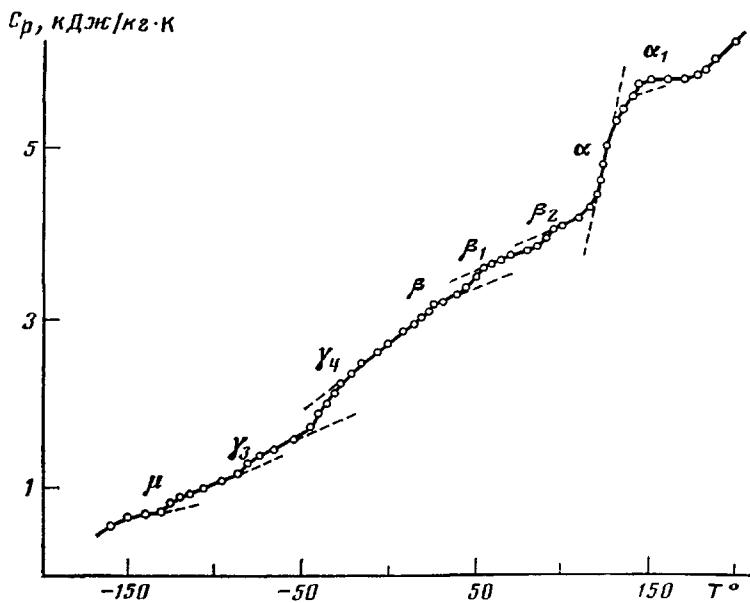


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость обратной температуры релаксационных переходов в ПММА от частоты: 1 — μ , 2 — γ_3 , 3 — γ_4 , 4 — β , 5 — β_1 , 6 — α , 7 — α_1 -переход

Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости ПММА при скорости нагревания 2 град/мин

Рис. 5. Спектр внутреннего трения ПММА с пластификатором (оргстекло) при частотах 0,20–0,25 Гц. Переходу γ_4 соответствует частота 0,2, а γ_2 — 0,25 Гц

растворенной воды, которая адсорбируется на макромолекулах, у ПММА появляется новый релаксационный μ -переход [7] (рис. 1). В сухом полимере он исчезает. Появление таких переходов, связанных с присутствием воды, характерно для многих гидрофильных полимеров [17]. Эти переходы для алифатических поликарбонатов происходят примерно при $T_\mu = -110^\circ$ ($v \approx 10^{-2}$ Гц), что согласуется с нашими данными для ПММА при той же частоте ($T_\mu = -110^\circ$). Таким образом, в стеклообразном состоянии ПММА наблюдаются в точности все четыре ожидаемых γ -перехода.

Чтобы найти релаксационные константы этих переходов (энергию активации U_i и предэкспоненциальный коэффициент B_i) в уравнении Больцмана — Аррениуса, построим зависимость в координатах $1/T_i - \lg v$ для всех релаксационных переходов (рис. 2 и 3). Прямые соответствуют уравнению

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg v, \quad (1)$$

Таблица 1

Температура γ_4 -перехода, связанного с движением боковой эфирной группы в ПММА, по различным данным

Частота, Гц	Температура перехода, °С	Метод измерения	Литература
0,01	-20	Механические потери	[6]
0,9	18	То же	[7]
1	22	»	[8]
1	25	»	[9]
1	28	»	[10]
1	29	»	Настоящая работа
10	36	»	[11]
20	50	»	Настоящая работа
100	97	»	[12]
$3,2 \cdot 10^{-4} *$	-35	Теплоемкость	Настоящая работа
$10^{-2} *$	4	Скорость звука	[12]
20	35	Дизелектрические потери	[13]

* Эквивалентная частота; рассчитана по скорости нагревания образца в процессе изменения температурной зависимости.

Таблица 2

**Характеристики релаксационных переходов в ПММА
($T_c=122^\circ$)**

Релаксационные переходы	Температуры переходов, °С		U_i , (кДж/моль) ± 2	B_i ($\pm 20\%$), с	Кинетическая единица, ответственная за переход
	$v=0,2$ Гц	$v=1$ Гц			
γ_1	-193	-188	7,0	$6 \cdot 10^{-6}$	CH ₃ в эфирной группе
γ_2	-126	-110	19,5	$0,5 \cdot 10^{-9}$	α -метильная группа
μ	-91	-75	35,5	$7 \cdot 10^{-11}$	Адсорбированная вода
γ_3	-34	-17	48	$3 \cdot 10^{-11}$	Группа OCH ₃
γ_4	11	29	68	$3 \cdot 10^{-13}$	Группа COOCH ₃
β	92	110	87	$2 \cdot 10^{-13}$	Звено полимерной цепи
β_1	118	142	95	$2 \cdot 10^{-13}$	»
α	132	142	94-91	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегмент
α_1	150	160	98-95	$5 \cdot 10^{-12}$	»
π_3	170	-	-	-	Физические узлы сетки
λ_1	210	-	-	-	»
λ_2	245	-	-	-	»
λ_3	305	-	-	-	»

которое получается из условия максимумов механических потерь $2\pi\nu T_i = c_i$ и уравнения Больцмана — Аррениуса. Экспериментальные точки для релаксационных переходов ПММА, приведенные на рис. 2 и 3, взяты по нашим данным из спектров внутреннего трения при частотах 0,6—0,87 и 20—25,5 Гц, а также и по данным работ [7—10] при $v=1$ Гц, работы [11] при $v=10$ Гц и других частотах [6, 12, 13, 16]. Наибольшее число данных получено для γ_4 -перехода (табл. 1). Для γ_4 -перехода они хорошо согласуются между собой, если учесть зависимость T_i от частоты.

Из прямых (рис. 2 и 3) рассчитаны для всех переходов, кроме α и α_1 -переходов, релаксационные константы U_i и B_i (табл. 2). Джонсон и Радон [6] наблюдали два релаксационных перехода в ПММА ниже T_c с энергиями активации 15,5 и 71 кДж/моль и соответственно с коэффициентами $B_i=3 \cdot 10^{-9}$ и $B_i=1 \cdot 10^{-13}$ с. Как видно, эти переходы в наших обозначениях соответствуют γ_2 и γ_4 -переходам. Релаксационный μ -переход наблюдается в капроне [18] с энергией активации $U_i=38$ кДж/моль и $B_i=1,2 \cdot 10^{-11}$ с, что очень близко к константам μ -процесса в ПММА. Молекулы воды, размещаясь между цепями, ослабляют диполь-дипольные

связи между эфирными группами. При температуре T_{μ} эти слабые физические узлы распадаются и молекулярная подвижность увеличивается. Возможно, μ -переход связан с появлением подвижности самих молекул адсорбированной воды. Следующий γ_3 -переход связываем с вращательным движением группы OCH_3 около связи $\text{C}-\text{O}$ в эфирной группе. В работе [19] считается, что стимулированные механическим напряжением конформационные переходы в эфирной группе происходят именно за счет вращения группы OCH_3 .

Наиболее ярко выраженный γ_4 -переход хорошо наблюдается как в механических, так и в электрических полях. Особенно он мощный при диэлектрической релаксации, где γ_4 -максимум (его часто обозначают β -максимумом) ярче выражен, чем α -максимум [13]. Это объясняется тем, что эфирная группа является диполем в цепи ПММА со значением дипольного момента 1,9 Д. В работе [6] этот переход имеет энергию активации 71 кДж/моль, что хорошо согласуется с нашими данными (табл. 2).

Далее идет β -переход, который по классификации релаксационных переходов относится к крутильно-вращательным движениям (конформационным переходам) около оси полимерной цепи в пределах одного звена [20]. П Готлибу [20], теоретическое значение энергии активации β -процесса для ПММА равно 71–83 кДж/моль, что близко к нашим результатам (табл. 2). Данные по диэлектрической релаксации [21] приводят к $U_i=88$ кДж/моль. Такое большое значение энергии активации β -перехода объясняется тем, что в движении участвует и громоздкая эфирная группа. Переход β_1 имеет то же значение B_i , но большее значение U_i .

Согласно работе [22], в ПММА по данным длинноволновой ИК-спектроскопии наблюдаются две низкочастотные полосы поглощения с характерными частотами 90 см^{-1} и 225 см^{-1} . Они соответствуют крутильным колебаниям боковой эфирной группы (γ_4 -релаксационный переход) и крутильно-изгибным скелетным колебаниям основной цепи (β -переходы). Согласно релаксационной спектрометрии, соответствующие этим частотам периоды колебаний θ_i близки к коэффициентам B_i в уравнении Больцмана – Аррениуса. Так, по Френкелю, считается, что $B_i \approx \theta_i$. Следовательно, для γ_4 -перехода получим $\theta_i = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, а для β -переходов $\theta_i = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Эти значения в пределах точности измерений B_i (табл. 2) совпадают с θ_i , определенными нами методами релаксационной спектрометрии.

Из рис. 3 видно, что две близкие прямые относятся к α и α_1 -переходу. Для более точного анализа указанных переходов экспериментальных данных мало, хотя температурой механического стеклования T_α интересовались многие исследователи. Энергию активации α -перехода можно рассчитать двумя способами. Во-первых, из отношения

$$U_\alpha = 0,27 T_\alpha^{\text{ст}}, \quad (2)$$

предложенного в работе [23], где $T_\alpha^{\text{ст}}$ – так называемая стандартная температура стеклования аморфного вещества. U_α – энергия активации при $T_\alpha^{\text{ст}}$. Стандартным условиям испытания соответствует время релаксации $\approx 10^2$ с или частота $v \approx 10^{-2}$ Гц. В наших опытах (рис. 3, кривая 6) этой частоте соответствует $T_\alpha^{\text{ст}} = 122^\circ$ и, следовательно, по формуле (2) $U_\alpha = -106$ кДж/моль. Согласно работе [24], у ПММА $T_\alpha^{\text{ст}} = 110-117^\circ$, поэтому $U_\alpha = -103-105$ кДж/моль.

Во-вторых, U_α можно рассчитать из уравнения

$$U_\alpha = 2,3kT_\alpha^{\text{ст}} \lg \frac{c_i}{2\pi v B_\alpha}, \quad (3)$$

где для α -процесса из релаксационной спектрометрии [3, 4, 14, 15] известно $B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$ ($\pm 20\%$) и $c_i \approx 10$. Подставляя $v = 10^{-2}$ Гц, получим $U_\alpha = 105$ кДж/моль. Таким образом, при $T_\alpha = T_\alpha^{\text{ст}} = 122^\circ$ получаем наиболее вероятное значение $U_\alpha = 105$ кДж/моль. В отличие от других релаксационных переходов энергия активации α -процесса явно зависит от температуры. В связи с этим при более высоких температурах U_α меньше (табл. 2).

Структурная релаксация ПММА исследовалась нами методом теплоемкости. На рис. 4 приведена температурная зависимость теплоемкости C_p , при скорости нагревания $w=3,3 \cdot 10^{-2}$ град/с. Отдельные скачкообразные измерения теплоемкости соответствуют релаксационным переходам. Чтобы сравнить эти данные с результатами, полученными при механической релаксации (рис. 1), в соответствии с методикой [15] определим, какая эквивалентная частота $v_{\text{экв}}$ соответствует скорости нагревания в опытах по теплоемкости. Расчет производился по формуле

$$v_{\text{экв}} = \frac{c_i}{2\pi c_0} \cdot w, \quad (4)$$

где $c_i \approx 1$ для всех мелкомасштабных релаксационных процессов (γ - и β -группы) и 10 для процессов α -релаксации [25], а константа $c_0 = kT_i^2/U_i$. Результаты расчета приведены в табл. 3.

На спектре внутреннего трения (рис. 1) наиболее мощные максимумы соответствуют γ_4 - и α -переходам. Соответственно этому на рис. 4 наблюдаются два больших скачка, которые относим к γ_4 - и α -переходам при -35 и 122° (точки перегиба). По сравнению со спектром внутреннего трения на рис. 1 переходы на кривой теплоемкости смешены к низким температурам, так как эквивалентная частота на два-три порядка ниже, чем на рис. 1. Поэтому ниже γ_4 -перехода наблюдается только μ - и γ_2 -переходы, а γ_1 и γ_2 смешены слишком далеко. Все другие переходы группы β и α на кривой теплоемкости наблюдаются. Еще один β_2 -переход отчетливо проявляется на рис. 4, но происхождение его неясно.

Все данные по структурной релаксации (табл. 3) при эквивалентных частотах прекрасно ложатся на соответствующие прямые (рис. 3), что свидетельствует о хорошем согласии между собой данных по структурной и механической релаксации.

Данные [12], полученные для ПММА по температурной зависимости скорости звука, также относятся к методам исследования структурной релаксации. Хотя автор не приводит скорость нагревания образца, можно полагать, что эта скорость близка к стандартной, которой соответствует $v_{\text{экв}} \approx 10^{-2}$ Гц. Соответствующие данные, приведенные в работе [12], с некоторым разбросом располагаются вблизи прямых (рис. 3).

Остается рассмотреть вопрос о природе λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -максимумов, наблюдавшихся в высокоэластическом состоянии. Для этого сравним спектр внутреннего трения (рис. 5) промышленного оргстекла СО-95 с пластификатором (дибутилфталатом) и ПММА (рис. 1). В оргстекле (рис. 5) наблюдаются те же самые релаксационные переходы, но некоторые из них смешены по температурной шкале. Так, температуры α - и α_1 -переходов резко смешены к низким температурам ($T_\alpha = 75$ и $T_{\alpha_1} = 100^\circ$). Переходы γ -группы и μ -переход практически наблюдаются в тех же температурных областях. Следовательно, молекулы пластификатора влияют главным образом на сегментальную подвижность. Температуры переходов λ_1 , λ_2 и, вероятно λ_3 , не смешаются. По аналогии с эластомерами [25] можно считать, что эти релаксационные процессы связаны с распадом «микрообъемных» физических узлов молекулярной сетки ПММА. Эти узлы представляют собой ассоциаты (клusterы) сегментов или микрообласти с бо-

Таблица 3

Температуры структурных релаксационных переходов в ПММА при скорости нагревания $w = 3,3 \cdot 10^{-2}$ град/с и эквивалентные частоты

Релаксационный переход	Температура перехода, $^\circ\text{C} (\pm 2)$	Константа c_0 , град	Эквивалентная частота $v_{\text{экв}} \cdot 10^3$, Гц	Релаксационный переход	Температура перехода, $^\circ\text{C} (\pm 2)$	Константа c_0 , град	Эквивалентная частота $v_{\text{экв}} \cdot 10^3$, Гц
μ	-125	5,2	1,00	β_1	+50	9,0	0,59
γ_3	-82	6,3	0,83	α	122	12,0	4,40
γ_4	-35	6,9	0,76	α_1	142	13,0	4,00
β	+25	8,4	0,62				

лее упорядоченной структурой, чем остальной полимер. Такая трактовка подтверждается работой Шишкина и Милагина [26, 27], в которой показано, что линейные полимеры, в частности ПММА, ведут себя выше температуры стеклования как молекулярные сетки с физическими узлами. Считалось, что одним из типов временных физических узлов является локальная диполь-дипольная связь между эфирными боковыми группами. В работе [28] показано, что в линейных аморфных полимерах имеет место три вида молекулярных сеток и соответственно три вида физических узлов. В работах [3, 4, 14, 25] предполагалось, что в линейных полимерах имеются «микрообъемные» физические узлы, образованные ассоциатами сегментов (структурные микроблоки), флуктуационного происхождения. Эти физические узлы ответственны за группу λ -переходов.

Выше T_g наблюдается (рис. 1) четыре перехода, из них λ_1 , λ_2 - и λ_3 -переходы не смещаются, а π_α -переход смещается к низким температурам при введении пластификатора. Это можно объяснить тем, что пластификатор не проникает в микрообъемные физические узлы и тем самым не изменяет их времена релаксации и температуры переходов. Если считать, что появление π_α -перехода связано с распадом локальных диполь-дипольных связей между некоторыми эфирными группами, то тогда становится понятным влияние пластификатора на время релаксации этого перехода. Таким образом, для ПММА характерно появление группы λ -релаксационных переходов выше температуры стеклования.

Автор выражает благодарность М. В. Лазоренко за помощь в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duquesne J. Y., Bellessa G. Phys. Letters A, 1985, v. 107, № 5, p. 221.
2. Zimmermann J. Cryogenics, 1984, v. 24, № 1, p. 27.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
4. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
5. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
6. Johnson F. A., Radon J. C. Engng Fracture Mech., 1972, v. 4, № 3, p. 555.
7. Call W. G., Mc Crum N. G. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 2, p. 189.
8. Waterman H. A. Rheol. Acta, 1977, v. 16, № 1, p. 31.
9. Heijboer J. In: Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1965, p. 231.
10. Nederveen C. J., Van der Wal C. W. Rheol. Acta, 1967, v. 6, № 4, p. 316.
11. Sinnott K. M. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 2, p. 273.
12. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
13. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., Дмитриченко Д. А. Журн. техн. физики, 1956, т. 26, № 9, с. 1925.
14. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
15. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 405.
16. Schmieder K., Wolf K. Kolloid. Z., 1952, v. 127, № 1, S. 65.
17. Vanderschueren J., Linkens A., Haas B., Dellicour E. Macromolec. Sci. B, v. 15, № 3, p. 449.
18. Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 10, с. 2076.
19. Su-Don Hong, Chung S. Y., Fedors R. F., Moacanin J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 9, p. 1647.
20. Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 7.
21. Михайлов Г. П., Борисова Т. И. Успехи химии, 1961, т. 30, № 7, с. 897.
22. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 1, с. 162.
23. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966, с. 216.
24. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
25. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
26. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 10, с. 2681.
27. Габарева А. Д., Милагин М. Ф., Шишкин Н. И. Механика полимеров, 1967, № 6, с. 1105.
28. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1966, № 2, с. 163.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5.VI.1985