

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б)34

1992

№ 1

УДК 541.64 : 539.499

© 1992 г. Г. М. Бартенев, Г. М. Синицына, Н. В. Хихловская,
А. В. Данилов

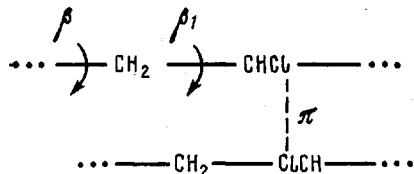
ПРИРОДА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

На спектрах внутреннего трения в интервале от -150 до 400° наблюдается шесть основных релаксационных переходов, расщепленных на два-три максимума механических потерь. Причина расщепления состоит в существовании нескольких структур различного типа в полимере. Мелкомасштабные релаксационные процессы β -, β_1 -, π - и α -релаксации (стеклование) расщепляются на два максимума, а группа λ -процессов релаксации, связанная с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, и группа δ -химических процессов релаксации состоят из трех максимумов. Данные механической релаксации подтверждаются диэлектрической и структурной релаксацией. Введение пластификатора не изменяет температур всех переходов, кроме α - и α_1 -переходов.

Хотя релаксационные свойства ПВХ изучали во многих работах, но в основном они были посвящены исследованию процесса стеклования и связанного с ним α -перехода [1–8]. Только в нескольких работах [9–11] наблюдали другие отдельные переходы. Систематические исследования полного дискретного спектра релаксационных переходов отсутствуют. Цель настоящей работы – получить методом механической динамической релаксационной спектрометрии наиболее полные сведения о релаксационных переходах в ПВХ и их структурном происхождении.

Исследовали аморфный ПВХ марки С-7059М ($M_w=7 \cdot 10^4$, $T_c=80^\circ$), применяемый для создания пленочных материалов в легкой промышленности. Пленки ПВХ толщиной 1 мм изготавливали двумя способами: вальцеванием (образец А) и прессованием (образец В). Основные измерения спектров внутреннего трения проводили методом свободных затухающих колебаний на горизонтальном крутильном маятнике в температурном интервале от -150 до 400° , чтобы наблюдать все возможные (кроме криогенных) релаксационные переходы от быстрых физических до сверхмедленных химических процессов релаксации в интервале 1–10 Гц. При этих и других частотах использовали данные работ [1–6, 8–11], полученные для некоторых отдельных переходов.

Химическое строение полимерных цепей ПВХ



указывает на возможность наблюдения трех мелкомасштабных дискретных процессов релаксации типа β , β_1 и π . Процесс β -релаксации хорошо

Релаксационные переходы в ПВХ ($T_e = 80^\circ$)

Релаксационный переход	T_i° ($\nu = 1$ Гц)	$B_i \pm 20\%$, с	$U_i \pm 1$, кДж/моль	Природа перехода*
β	-142	$1,6 \cdot 10^{-13}$	30	Подвижность групп CH_2 в НАФ
β'	-110	$1,6 \cdot 10^{-13}$	37	Подвижность групп CH_2 в УАФ
β_1	-82	$3,2 \cdot 10^{-13}$	42,5	Подвижность групп CHCl в НАФ
β_1'	-57	$3,2 \cdot 10^{-13}$	48	Подвижность групп CHCl в УАФ
π	-3,5	$1 \cdot 10^{-12}$	58	Распад диполь-дипольных физических узлов в НАФ
π'	37	$1 \cdot 10^{-12}$	66,6	Распад диполь-дипольных физических узлов в УАФ
α	69	$5 \cdot 10^{-12}$	75	Сегментальная подвижность в НАФ
	84	$5 \cdot 10^{-12}$	78,5	Сегментальная подвижность в УАФ
λ_1	122	$1,6 \cdot 10^{-8}$	60	Распад микрообъемных физических узлов молекулярной сетки
λ_2	192	$2,5 \cdot 10^{-7}$	60	
λ_3	244	$1,4 \cdot 10^{-6}$	60	
δ_C	272	$3,3 \cdot 10^{-14}$	130	Распад слабых связей С—С трех типов
$\delta_{C'}$	302	$3,3 \cdot 10^{-14}$	137	
$\delta_{C''}$	339	$3,3 \cdot 10^{-14}$	146	

* НАФ — неупорядоченная аморфная фаза, УАФ — упорядоченная аморфная фаза.

известен и наблюдается у всех полимеров, имеющих в цепи метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ [12, 13]. Он связан с переходом связи $-\text{CH}_2$ от крутильных колебаний к вращательному движению вокруг цепи при температуре T_β , которая для полимеров при частоте $\nu=1$ Гц наблюдается при $-120\dots-140^\circ$. Аналогичная вращательная степень свободы характерна и для группы $-\text{CHCl}$ и должна давать β -процесс релаксации. Температура T_{β_1} этого перехода должна быть выше, поскольку атом хлора, как более объемный и полярный, приводит к более высокому потенциальному барьеру вращения. Между полярными группами $-\text{CHCl}$ соседних цепей могут возникать локальные межмолекулярные связи (физические узлы) подобно диполь-дипольным поперечным связям между группами CN в акрилонитриле и бутадиенакрилонитрильных сополимерах [14, 15]. Подобный релаксационный переход, обусловленный распадом диполь-дипольных физических узлов при температуре T_π , принято обозначать π -переходом. Подтверждает эти представления модель полярных полимеров в работе [16], которая указывает на существование у ПВХ межмолекулярной димеризации групп CHCl , приводящей к образованию локальных физических узлов молекулярной сетки полимера.

Таким образом, полярной группе CHCl обязаны два релаксационных перехода типа β_1 и π . При этом свободные группы CHCl дают β_1 -переход, т. к. переход с повышением температуры от колебательно-вращательного движения к свободному вращению группы под валентным углом связи С—С вокруг оси полимерной цепи возможен. В случае, если группа CHCl связана с другой диполь-дипольной связью свободное вращение невозможно до тех пор, пока не будет достигнута температура T_π , при которой диполь-дипольные связи распадаются. Поэтому ниже T_π подсистема CHCl групп распадается на две подсистемы β_1 и π .

На рис. 1 (образец А) и рис. 2 (образец В) представлены спектры времен релаксации ПВХ, на которых наблюдается большое число слабых и сильных максимумов. Наиболее высокий α -максимум соответствует

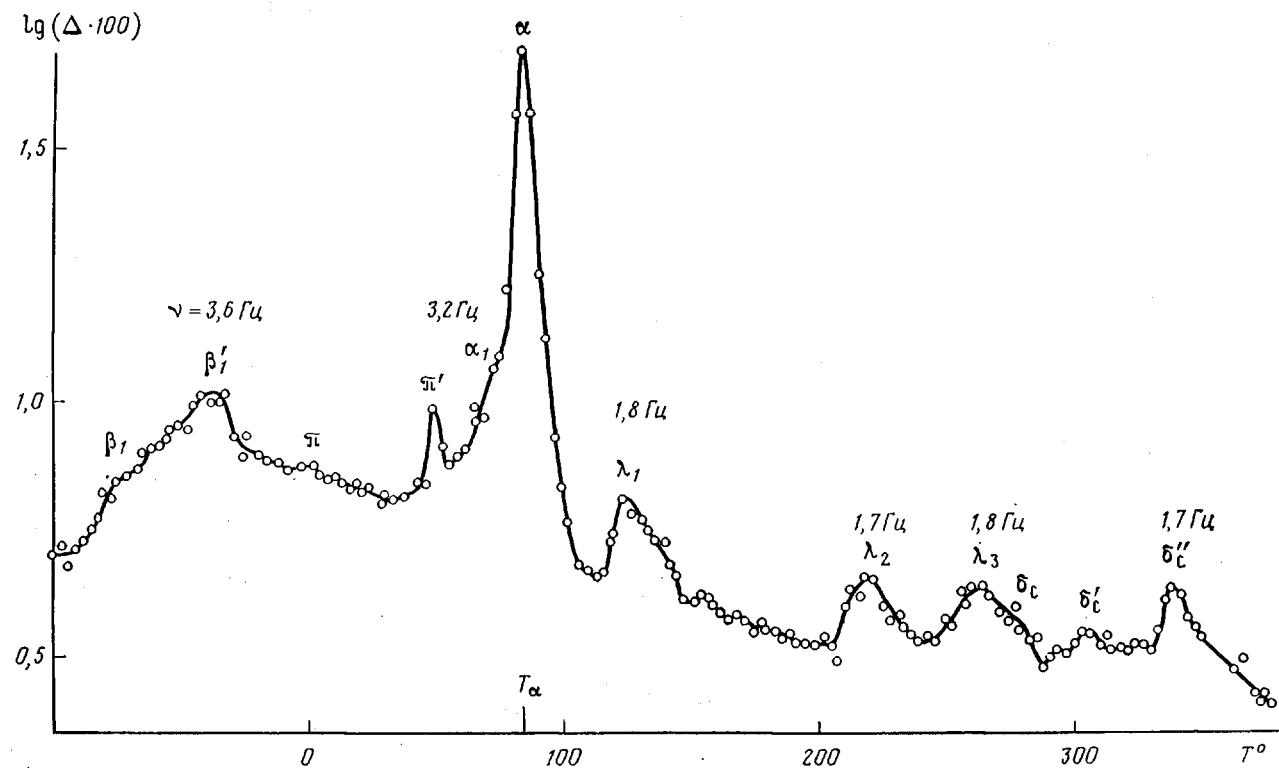


Рис. 1. Спектр внутреннего трения исходного вальцованных ПВХ. Максимумы соответствуют отдельным релаксационным переходам, приведенным в таблице (Δ – логарифмический декремент затухания, v – частота, T – температура)

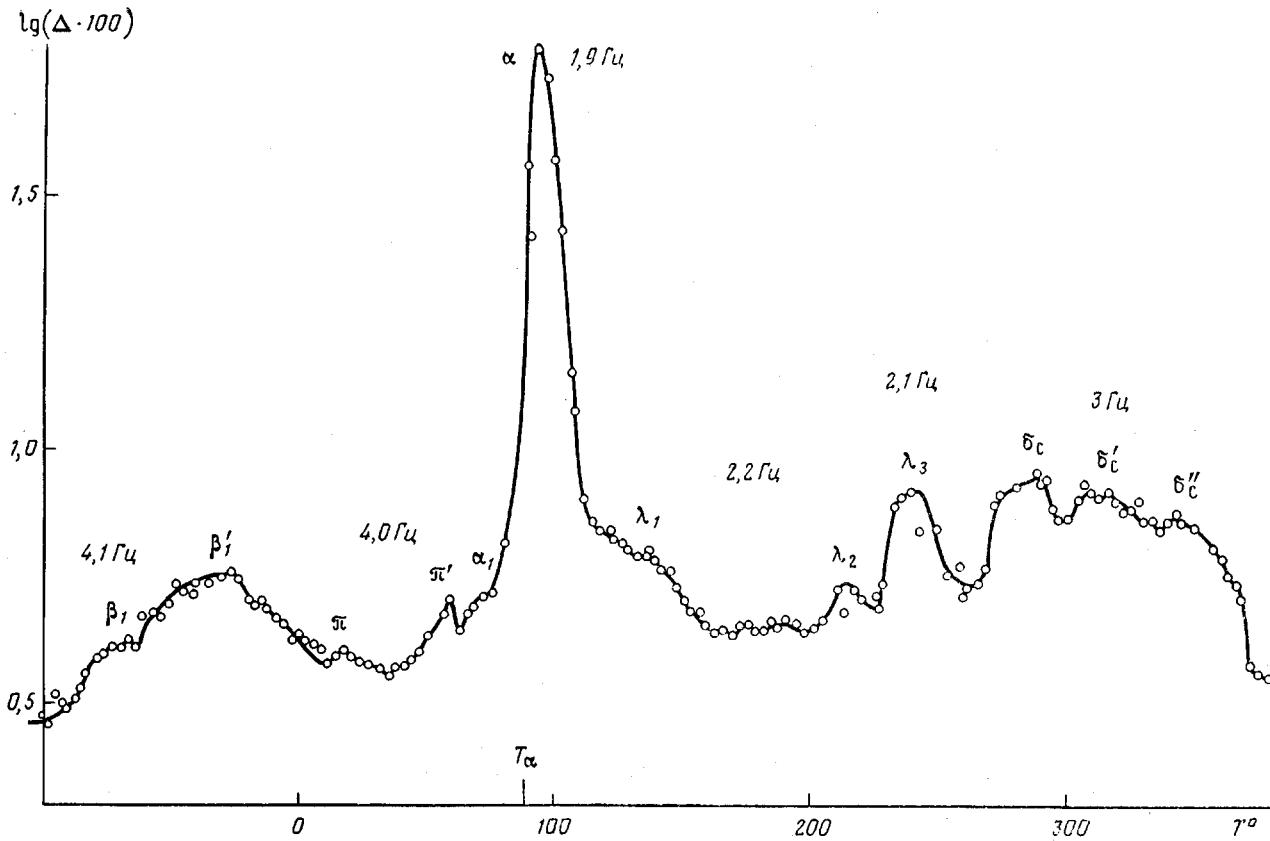


Рис. 2. Спектр внутреннего трения исходного прессованного ПВХ

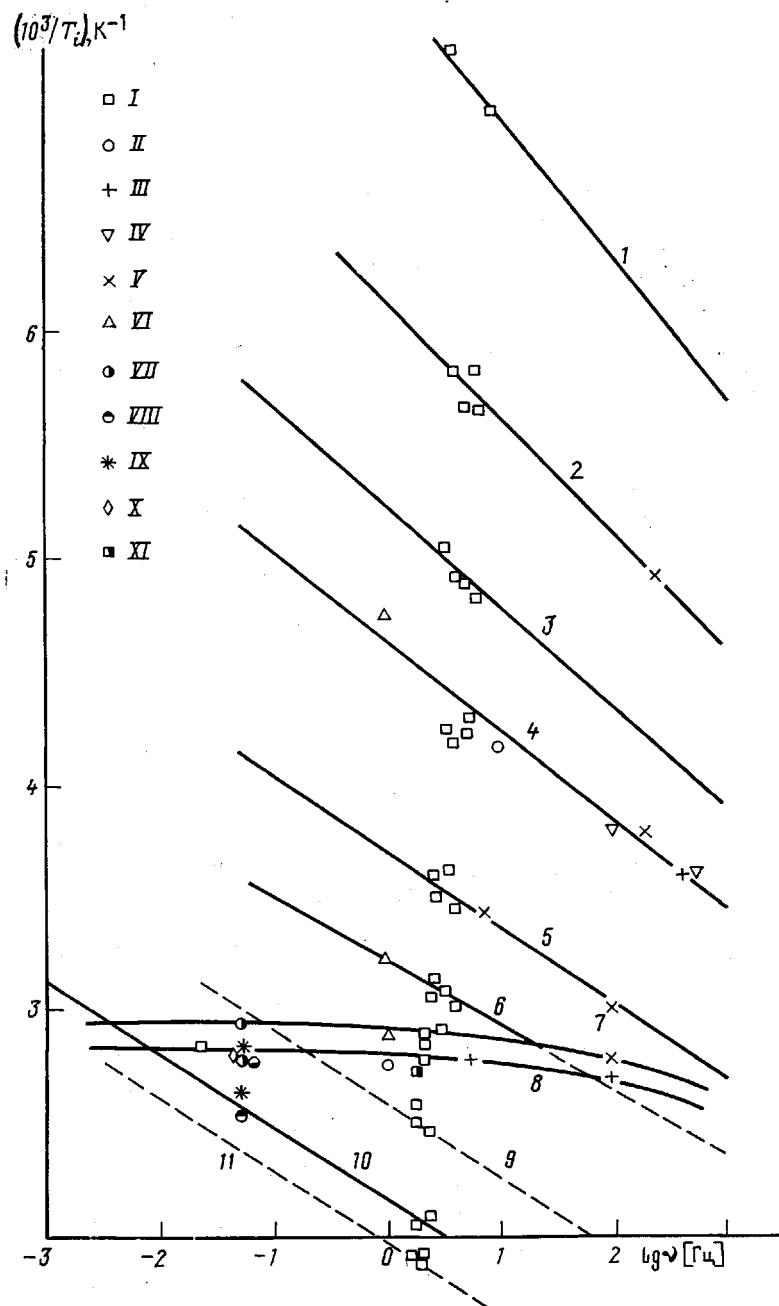


Рис. 3. Частотные зависимости обратных температур T_i различных релаксационных переходов ПВХ (таблица): 1 – β , 2 – β' , 3 – β_1 , 4 – β_1' , 5 – π , 6 – π' , 7 – α_1 , 8 – α , 9 – λ_1 , 10 – λ_2 , 11 – λ_3 -переходы по данным: I – наши данные, II – Шмидера и Вольфа, III – Беккера, IV – Пеззина и Паглиери, V – Перепечко, VI – Уорка, VII – Беренса и Ходжа, VIII – Отта и Хельмута, IX – Рибельса и Каллеа, X – Пиззоли, Скандола и др., XI – Наоки и Овада

α -релаксации (стеклованию), температура которого T_α зависит от частоты. На других спектрах ниже -100° наблюдают еще два низкотемпературных максимума, обозначенные нами как β - и β' -переходы. Как видно из таблицы, β -переход соответствует тому, который наблюдается в полиэтиленах [12, 13] с энергией активации $U_i=30$ кДж/моль и предэкспоненциальным коэффициентом $B_i=1,6 \cdot 10^{-13}$ с в уравнении Больцмана – Арренсиуса. На диаграмме (рис. 3) этому переходу соответствует прямая 1, где приведены две точки по нашим данным. Там же прямая 2 отвечает максимуму β' , где кроме наших данных приведена точка по данным Перецеко [9]. Этой прямой соответствует уравнение релаксационной спектроскопии [14, 15]

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

где в данном случае $T_i=T_{\beta'}$, ν – частота, c_i – безразмерный коэффициент, равный $c_i=1$ для мелкомасштабных релаксационных процессов типа β , π , δ и $c_i=10$ для α - и λ -процессов. Прямая 2 (рис. 3) соответствует $B_i=-1,6 \cdot 10^{-13}$ с ($\pm 20\%$), что характерно и для β -релаксации. Поэтому кинетической единице или структурным элементом β' -релаксации следует считать ту же CH_2 -группу. С повышением температуры наблюдаются β_1 - и β_1' -переходы (рис. 1 и 2), которые логически должны быть отнесены к кинетической единице цепи – группе CHCl . Прямые 3 и 4 на рис. 3 соответствуют значению $B_i=3,2 \cdot 10^{-13}$ с и разным значениям энергии активации (таблица). Следующие два максимума (рис. 1 и 2) могут быть отнесены только к мелкомасштабным переходам типа π -релаксации. Оба перехода, обозначенные как π и π' , на рис. 3 соответствуют прямым 5 и 6, из которых следует для обоих переходов практически одно и то же значение $B_i=1 \cdot 10^{-12}$ с и два значения U_i (таблица).

Таким образом, вопреки ожиданию ниже T_α наблюдаются не три, а шесть переходов, не считая α_1 -перехода, и каждая пара переходов из шести характеризуется одинаковыми значениями коэффициента B_i и разными значениями U_i . Это позволяет допустить, что мы наблюдаем три расщепленных перехода β , β_1 и π с тремя различными кинетическими единицами.

При взгляде на спектры внутреннего трения видно, что кроме α -максимума наблюдается близкий, в виде плеча переход, обозначенный нами как α_1 -переход. Это обозначение не случайно, так как в некоторых работах, наоборот, более четко выражен α_1 -переход, а α -переход более слабо. Так, в работе [11] при $\nu=1$ Гц наиболее четко наблюдались переходы при -63 , 37 и 73° . При сравнении с таблицей эти переходы следует отнести к β_1 -, π' - и α_1 -переходам. В другой работе [3] методом ДСК при скорости нагревания $w=20$ град/мин наблюдались переходы при 88 и 67° , что соответствует α - и α_1 -переходам. В неотожженном образце пик α_1 был слабым, но после отжига он увеличивался, и тем больше, чем больше времени отжига.

Согласно обобщенным данным [17] для температуры стеклования T_c ПВХ приводятся данные: $T_c=78-105^\circ$. Такой разброс данных обусловлен двумя причинами. Во-первых, в разных ПВХ тактичность может быть различной, а от этого зависит T_c , в том числе и для ПВХ [18] (T_c понижается с увеличением изотактичности). Во-вторых, α -переход расщеплен на два и стеклование как бы размазано на более широкий интервал температур.

Для α -переходов данные в координатах $1/T - \lg \nu$ ложатся не на прямые, как для других переходов, а на кривые, вследствие того что энергия активации для α -релаксации зависит от температуры. На рис. 3 этим

особенностям соответствуют кривые 7 и 8 для α - и α -переходов. Известно [14, 15], что для гибкоцепных полимеров α -релаксация характеризуется коэффициентом $B_\alpha=B_\alpha=5 \cdot 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$). Поэтому для α_1 и α при этом значении B_α можно рассчитать энергию активации U_{α_1} и U_α (таблица).

При стандартных условиях (время релаксации $\tau_\alpha=3 \cdot 10^2$ с, частота $v=c_i/2\pi$, $\tau_\alpha=5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц, где $c_i=10$, скорость нагревания $w=2$ град/мин), как следует из рис. 3 (кривая 8), температура стеклования ПВХ $T_\alpha^{cr}=T_c=80^\circ$. Обычно измеренная методом ДСК температура стеклования при стандартных условиях, близка к указанной. Так, по данным [5] $T_c=82^\circ$ ($w=20$ град/мин), по данным [6] $T_c=79,5^\circ$ ($w=8$ град/мин) и по данным [8] $T_c=81^\circ$ ($w=20$ град/мин).

Расщепление β - и α -переходов, как и температур плавления T_{pl} , наблюдали у многих полимеров [9, 12, 13, 19–22]. Очевидная причина этого заключается в том, что одни и те же кинетические единицы, например сегменты, находятся в двух структурных состояниях аморфной фазы. Иначе говоря, последняя имеет в ряде полимеров два структурных компонента (две субподсистемы). Это могут быть микрообласти с преимущественно выпрямленной или складчатой укладкой цепей [20], участки цепей, имеющих различную микроструктуру, или в случае сополимеров микроблоки в цепях обоих компонентов и т. д. У ПВХ это подтверждается работами [8, 23]. Например, показано [8], что в исходном ПВХ при $T_c=81^\circ$ наблюдается скачок теплоемкости ΔC_p . При введении пластификатора – диоктилфталата T_c понижается и при этой температуре также наблюдается скачок теплоемкости. Но небольшой скачок ΔC_p остается и при $T_c=81^\circ$, что указывает на наличие двух температур стеклования и соответственно двух аморфных составляющих, в одну из которых молекулы пластификатора не проникают. Чалых с сотр. [23] методами ДСК и ИК-спектроскопии показали, что ПВХ имеет по крайней мере три изомерные формы с различной конформационной организацией при полной идентичности конфигурационной структуры, что приводит к мультиплетности T_c и T_{pl} .

У полимеров выше температуры стеклования на высокоэластическом плато наблюдается ряд релаксационных переходов, относящихся к так называемым λ -процессам релаксации [14, 15, 24]. Происхождение λ -переходов связано с существованием в аморфных полимерах более плотных и упорядоченных микрообластей флюктуационного происхождения, которые играют роль микрообъемных физических узлов (λ -узлов) молекуллярной сетки различного типа с различными временами жизни. В линейных гомополимерах обычно имеется три λ -перехода (λ_1 , λ_2 и λ_3) с одной и той же энергией активации U_λ и различными коэффициентами B_λ . Эти переходы, наблюдавшиеся и у ПВХ (таблица), относятся к медленным физическим процессам релаксации и характеризуются большими временами релаксации τ_{λ_1} , τ_{λ_2} , τ_{λ_3} . Большие времена релаксации получаются не за счет энергии активации U_λ (она не больше, чем у α -процессов релаксации), а за счет больших значений коэффициентов B_λ . Это связано с особым механизмом λ -релаксации – многоступенчатым, а поэтому длительным распадом микрообъемных физических узлов, которые состоят из большого числа связанных сегментов. Свободные же сегменты в полимерной матрице являются кинетическими единицами α -релаксации.

Для выяснения природы λ -процессов в ПВХ представляют интерес две работы [4, 25]. В работе [4] показано, что при увеличении времени отжига ПВХ при температурах ниже $T_c=85^\circ$ выше T_c появляется хорошо выраженный максимум релаксации при $\sim 120^\circ$, который в нашем случае может быть идентифицирован как λ_1 -переход (таблица). Авторы работы [4] подчеркивают, что это явление связано с процессами упорядочения в аморфной фазе полимера и не связано с кристаллизацией. Упорядочен-

ные микрообласти авторы называют кластерами, распадающимися при нагревании выше T_c . В работе [25] методом импульсного ЯМР для пластифицированного дибутилфталатом ПВХ показано, что в полимере имеется пространственная сетка. Еще раньше [26–28] было показано, что у ПВХ имеется сетка, узлами которой являются локально-упорядоченные области с сильным межмолекулярным взаимодействием полярных групп полимера. Узлами сетки могут быть плотно упакованные микрообласти, которые наблюдаются методом ЯМР по доле малоподвижных протонов с временем корреляции $\tau_k > 10^4$ с. Поэтому в ПВХ имеются два сильно различных времени корреляции T_{2c} и T_{2b} , которые соответствуют подвижности связанных сегментов, находящихся в λ -узлах, и подвижности свободных сегментов, находящихся в полимерной матрице.

Вязкое течение не может происходить, если макромолекулами не преодолеваются λ -узлы молекулярной сетки. Поэтому λ -процессы релаксации ответственны за вязкое течение и процессы переработки ПВХ. При 20° время релаксации τ_λ составляет у исследованного ПВХ 3 ч, а для самого медленного λ -процесса τ_λ составляет почти 300 ч. Поэтому процессы ползучести и переход к накоплению остаточных деформаций будут заметны у ПВХ при 20° только через 12–13 сут (при относительно малых напряжениях). Так как температура λ -перехода (таблица) при $v=1$ Гц равна 244°, то температура текучести T_t должна соответствовать этой температуре. Действительно, по данным [17] для ПВХ $T_t = 180–220$ ° и выше, а химический распад (продукты пиролиза) начинается около 400°. Поэтому при приближении к этой температуре можно ожидать уже химические процессы релаксации, связанные с распадом слабых химических связей С–С в полимерных цепях.

Действительно, мы можем наблюдать на рис. 1 и 2 химический процесс релаксации, расщепленный на три релаксационных перехода — δ_c , δ_c' , δ_c'' . Этим переходам соответствует одно значение коэффициента $B_i = 3,3 \cdot 10^{-14}$ с, так же как и одна кинетическая единица — связь С–С, с периодом валентных колебаний для карбоцепных полимеров $\theta_i = (3,0–3,3) \cdot 10^{-14}$ с по данным ИК-спектроскопии и раман-спектроскопии [14, 15, 24]. Табличные данные по Коттреллу [29] для связи С–С в низкомолекулярных органических соединениях соответствуют энергии разрыва связи 345 кДж/моль, тогда как для ПВХ энергия активации химических процессов релаксации равна 130–146 кДж/моль. Эти низкие значения соответствуют слабым химическим связям С–С в полимерах, проблема которых рассмотрена ранее [30].

Кроме продуктов пиролиза, при нагревании ПВХ выше 100° идет медленный процесс выделения HCl с энергией активации 84 кДж/моль или больше [17]. Если образование молекулы HCl происходит за счет отрыва в соседних цепях атома хлора и водорода, то образующиеся свободные валентные связи будут приводить к появлению поперечных связей С–С и образованию спирального полимера. Поэтому жесткость ПВХ при высоких температурах должна не уменьшаться, а возрастать с температурой. Такая тенденция прослеживается (рис. 2) по увеличению частоты, а следовательно, и модуля упругости, в области 200–300°. В связи с этим можно предположить, что один из группы δ_c -максимумов (рис. 2) обусловлен распадом поперечных связей С–С и химической сетки ПВХ, возникшей при более низких температурах. Вероятно, это низкотемпературный δ_c -процесс с наименьшей энергией активации 130 кДж/моль (таблица), так как поперечная связь С–С более слабая, чем связь С–С в главной цепи.

Чтобы выяснить, как растворитель влияет на релаксационные переходы, проведено исследование ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом (рис. 4). Пластификацию дибутилфталатом и другими органическими

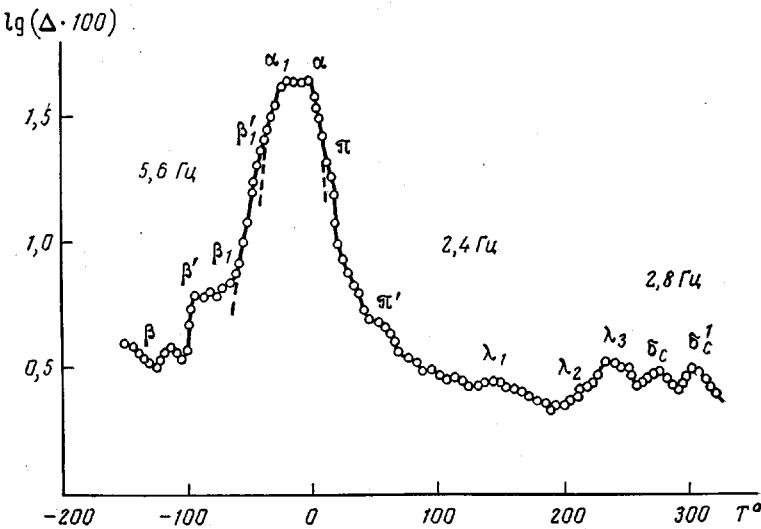


Рис. 4. Спектр внутреннего трения ПВХ с пластификатором (диоктилфталат) (46 мас. ч.)

растворителями изучали в работах [25–28, 31]. В этих работах основное внимание уделено влиянию пластификаторов на понижение температуры стеклования. Влияние пластификатора на другие релаксационные переходы специально не изучали.

В работах [25–28, 31] показано, что пластифицированный ПВХ представляет собой молекулярную сетку с узлами, образованными диполь-дипольными связями между полярными группами в цепях. Очевидно, такие узлы имеются и в непластифицированном ПВХ, но плотность их больше. Аналогию можно провести с ПАН и бутадиенакрилонитрильными сополимерами [14, 24], где по мере уменьшения числа полярных акрилонитрильных звеньев и плотности диполь-дипольных связей температура стеклования понижается. Так как в нашем случае с увеличением степени пластификации плотность остающихся диполь-дипольных связей (из стерических соображений) уменьшается, то и температура стеклования должна понижаться. По крайней мере это один из факторов понижения T_c — энергетический. Другой фактор, как известно, энтропийный. Введение пластификатора приводит к разрыву части диполь-дипольных связей и к увеличению числа возможных конформаций.

Анализ спектров ПВХ с пластификатором приводит к выводу, что пластификатор практически не влияет на температуры всех релаксационных переходов, кроме α - и α_1 -переходов. Температуры T_α и T_{α_1} , при концентрации 46 мас. % диоктилфталата на 100 мас. ч. ПВХ понижаются на 92–93°, т. е. введение 1 мас. ч. пластификатора понижает температуру стеклования на 2°. Кроме того (рис. 4), α_1 -максимум уже сравним по высоте с α -максимумом. Фактически они сливаются в один размытый в вершине максимум. Другая особенность спектра (рис. 4) заключается в том, что π - и π' -максимумы, оставаясь на прежних местах, оказываются не слева, а справа от области α -релаксации, т. е. наблюдаются в высокоэластическом состоянии. Так как плотность диполь-дипольных связей уменьшилась, то π - и π' -максимумы проявляются слабее. Соответственно высота переходов β_1 и β'_1 у пластифицированного ПВХ выше, так как число кинетических единиц (групп CHCl), не связанных диполь-дипольными узлами, больше.

Таким образом, оказывается, что заметного влияния молекул пластификатора на локальную подвижность структурных единиц мелкомасштабных процессов релаксации не происходит. Кроме α -релаксации, к крупномасштабным релаксационным процессам относятся λ -переходы. Но на температуры λ -переходов пластификатор практически не влияет. А это значит, что молекулы диоктилфталата не проникают в микрообъемные физические узлы молекулярной сетки. Влияние пластификатора сказывается лишь в том, что λ -максимумы становятся слабо выраженным (рис. 4). Это отчасти связано с уменьшением в единице объема числа λ -узлов, а отчасти с размытием растворителем периферии упорядоченных микробластей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmieder K., Wolf K. // Kolloid-Z. 1953. B. 134. № 2/3. S. 149.
2. Becker G. W. // Kolloid.-Z. 1955. B. 140. № 1. S. 1.
3. Berens A. R., Hodge I. M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 756.
4. Ott D. A., Hellmuth E. W. // Polymer Fibers and Elastomers Symp. 186th Amer. Cer. Soc., Washington, 1984. P. 345.
5. Puzzoli M., Scandola M., Ceccorulli G., Pezzin G. // Polymer Bull. 1983. V. 9. P. 429.
6. Naoki M., Owada A. // Polymer. 1984. V. 25. № 1. P. 75.
7. Heinrich W., Stoll B. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 11. P. 873.
8. Ribelles J. L. G., Calleja J. M. G. // Polymer. 1987. V. 28. № 13. P. 2262.
9. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
10. Pezzin G., Pagliari A. // Chimie et industrie. 1966. V. 48. № 5. P. 458.
11. Work J. L. // Polymer Engng Sci. 1973. V. 13. № 1. P. 46.
12. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
13. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Касперский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 328.
14. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
15. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. // Физика полимеров. Л., 1990. 432 с.
16. Ludovice P. J., Suter U. W. // Abstrs papers 194th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet., New Orleans, Washington, 1987.
17. Энциклопедия полимеров. М., 1972. Т. 1. С. 439.
18. Del Val J. J., Augria A., Colmenero Ju. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 12. S. 3257.
19. Wada J. Dielectric and Related Molecular Processes / Ed. by Davies M. L., 1977. P. 143.
20. Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
21. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рупышев В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
22. Бартенев Г. М., Тулинова В. В., Даниленко Г. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34.
23. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Бессонова Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 756.
24. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
25. Тюрик В. А., Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29. № 7. С. 1437.
26. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. С. 159.
27. Егорова З. С., Дакин В. Й., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2117.
28. Маргулис П. М., Овчинников Ю. В., Самарская Н. И., Лебедев В. П., Пичугина С. В., Алексеев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2309.
29. Cottrell T. L. The Strength of Chemical Bonds. L., 1958. 316 p.
30. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1660; он же. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1964. 280 с.
31. Овчинников Ю. В., Овчинникова Е. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1814.

Институт физической химии
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
23.04.91