

В.А. Шершнев,
С.В. Емельянов

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРАХ

УДК: 678.01

Рассмотрены методы изучения процесса образования сетчатых структур в различных полимерах и олигомерах. Показана возможность применения реокинетического подхода для оценки процесса формирования химической сетки в бинарных смесях полимеров, различающихся полярностью, реакционной способностью и механизмом сшивания. Реокинетический метод представляет собой новый подход к составлению режимов вулканизации эластомеров и оптимизации структуры и свойств материалов на их основе.

Введение

Одной из важнейших задач в области полимеров и полимерного материаловедения является создание композиций с новыми улучшенными свойствами на основе смесей промышленно производимых полимеров. Объединение в одном материале двух и более полимеров позволяет получить новый комплекс свойств, который частично включает в себя свойства смешиваемых компонентов, но, главное, позволяет реализовывать новые качества материала как единого целого. Для эластомерных композиций решающее значение имеет процесс формирования в них сетчатых структур, включающий создание сетки поперечных химических связей в каждом из компонентов смеси и между ними. Как правило, в обычных температурных условиях большинство эластомеров в бинарных смесях несовместимы друг с другом. Поэтому процесс их сшивания (вулканизация и совулканизация) призван фиксировать задаваемую фазовую структуру для достижения прогнозируемого комплекса свойств. По указанным причинам изучение процесса сшивания смесей эластомеров является ключевой проблемой в решении поставленных задач.

Получение эластомерных композиций на основе, главным образом, бинарных смесей эластомеров представляет собой многоплановую задачу, связанную с про-

блемами реологии полимеров, химии процессов переработки и особенно главного из них – сшивания макромолекул смешиваемых полимеров. Последняя задача распадается на ряд подзадач: определение механизма и кинетики сшивания (вулканизации) индивидуальных эластомеров, определение аналогичных параметров брутто-процесса вулканизации композиции, определение вклада кинетических параметров процесса сшивания индивидуальных эластомеров в формирование общей структуры сетки совулканизата. Очень важным параметром этих процессов, особенно для смесей эластомеров, является время до начала химического сшивания (индукционный период) и скорость в главном периоде формирования пространственной сетки. В течение индукционного периода существенно изменяется морфология смеси эластомеров, которая затем фиксируется сеткой химических поперечных связей и определяет, таким образом, структуру получаемого композита. Поэтому исследование реологических характеристик композиции в индукционном периоде вулканизации представляет важную задачу в общем комплексе проблем совулканизации. В дальнейшем процессе сшивания резко возрастает модуль сдвига композиции вплоть до его предельной величины, определяемой числом сшивок в каждой из фаз и композиции в целом. При этом формируются основные свойства материала. Механические свойства композита в ряде случаев могут превысить свойства индивидуальных эластомеров, сшиваемых в аналогичных условиях, т.е. проявляется эффект синергизма [1-4].

Плодотворность применения реокинетических методов исследования формирования полимерных сеток показана, главным образом, на примерах отверждения реакционно-способных олигомеров [5-15]. Реже этот подход использован при изучении формирования химических сеток в высокомолекулярных эластомерах [16-18].

При формировании пространственно сшитой структуры реакционная масса проходит через различные физические и релаксационные состояния, характерные для полимерных систем – от вязкотекучего до высокоэластического или даже стеклообразного. Момент перехода из вязкотекучего в высокоэластическое состояние соответствует гелю-точке, которая фиксирует появление конечной величины релаксационного модуля. В литературе представлены подобные данные для индивидуальных полимеров [11–13].

Термин «гель» с начала XX века, начиная с работ Ллойда, который определил гель как коллоидное состояние системы, претерпел изменения. Далее в 1949 году Германс назвал гелем когерентную систему, состоящую из двух компонентов, которые обладают свойствами, характерными для твёрдого состояния; один является дисперсной фазой, второй – по всему объёму непрерывная среда. Ферри «гелем» предложил считать состояние системы, при котором утрачивается способность к течению. Крамер (1993) дал феноменологическое определение термина «гель». Во-первых, гель – это материал в твёрдом или жидком состоянии, состоящий из двух или более компонентов, один из которых жидкость, представленный в значительном количестве. Твёрдообразный гель характеризуется наличием равновесного модуля, а также тем, что значения модуля потерь ($G''(\omega)$) меньше значений модуля накопления (упругости) ($G'(\omega)$) в области плато [15]. Однако справедливость данного определения относительна и зависит от условий испытаний. Один и тот же материал при разной интенсивности воздействия, вследствие релаксационных процессов, проявляет различные свойства. Например, система водный раствор поливинилового спирта/борат при малых частотах деформирования проявляет свойства геля (соответственно последнему определению). К гелеобразным композициям можно отнести также растворы блоксополимеров в интервале температур до температуры стеклования компонента, обладающего наибольшим значением T_g .

Как видно из приведённых примеров, композиции имеют одну общую особенность. Во всех системах имеется сетчатая структура. В зависимости от природы сетки Флори классифицировал их следующим образом:

- 1) ламелярная структура;
- 2) ковалентные полимерные сетки;
- 3) сетки формируются вследствие физической агрегации;
- 4) частично ориентированные структуры.

Первую категорию составляют материалы, образование сетчатых структур в которых объясняется электростатическими и (или) Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Примером таких систем могут служить фосфолипиды. Ко второму типу гелей относят хорошо известные химические сетки, возникающие в результате образования поперечных связей при вулканизации высокомолекулярных полимеров или в процессах полимеризации или поликонденсации [15]. Термообратимые гели относятся, главным образом, к третьему типу. Большинство полимерных и биополимерных гелей [16] термообратимы, а поперечные связи возникают в результате физических взаимодействий (кристаллизация, образование комплексов). Четвёртый класс гелей включает соединения, структура которых характеризуется геометрической анизотропией, например, глобулярный и фибриллярный протеиновый гель.

Исследованию свойств композиций, находящихся в гелеобразном состоянии посвящено много работ. Основная часть их направлена на определение геля-точки в исследуемых системах [16–54]. В литературе изложены различные подходы и методы решения этой задачи.

Один из способов определения геля-точки заключается в том, что раствор с низкой концентрацией вещества помещают в ротационный вискозиметр, и, изменяя температуру (повышая или понижая), наблюдают за изменениями, происходящими в системе [17]. Гель-точку (температура, при которой гель начинает плавиться или растворяться) в данном случае определяют как момент, когда материал начинает или перестаёт течь. В случае высококонцентрированных растворов используют метод вдавливания шарика в образец [17–18]. Как

и в предыдущем случае, изменяют температуру. Гель-точке соответствует температура, при которой шарик малого диаметра, расположенный на поверхности геля, начнёт проникать в плавящийся образец. Однако, следует учитывать, что для геля с относительно большим количеством узлов использование данной методики может сопровождаться деструкцией образца. Это связано с тем, что с увеличением густоты сетки (физической) температура плавления образца может превысить температуру, при которой наблюдается разрушение макромолекул.

Для исследования систем с большим числом связей существуют другие (неразрушающие) методы. К таким способам исследования относится метод определения гель-точки по зависимости равновесного модуля накопления (упругости) (G') при некоторой частоте как функции времени при некоторой температуре или как функции температуры, когда в системе есть сетка. Момент времени или температура, когда появляется возможность фиксировать значения модуля, является в данном случае временем или температурой гелеобразования, соответственно. Существует и другой метод определения гель-точки. В этом случае рассматривают температурную или временную зависимость точки пересечения модулей упругости ($G'(\omega)$) и потерь ($G''(\omega)$) (ω - частота деформирования) [19-24]. Этот метод впервые был использован для определения гель-точки и максимальной температуры гелеобразования раствора желатина.

Ещё одним динамическим методом исследования является метод, предложенный Винтером и Чамбон [6]. Они экспериментально показали, что механическое поведение химически сшитых систем в гель-точке можно описать следующим образом:

$$G(t) = S * t^{-n} \quad (1)$$

Напряжение S и релаксационная экспонента n характеризуют критический гель. Термин «критический гель» используется для описания состояния системы при переходе от линейных к сшитым структурам в процессе вулканизации. Показатель степени меньше 0.5 в случае композиций с достаточно плотной сеткой химических свя-

зей; n равен 0.5 для сшитых композиций и больше 0.5 для несшитых.

В соответствии с теорией линейной вязкоупругости полимеров динамические модули записываются следующим образом:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) * \sin(\omega * t) dt \quad (2)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) * \cos(\omega * t) dt \quad (3)$$

Подставляя формулу (1) в (2) и (3) получается следующее:

$$G'(\omega) = \frac{S * \pi * \omega^n}{2 * \Gamma(n) * \sin(\frac{1}{2} \pi n)} \quad (4)$$

$$G'(\omega) = \frac{S * \pi * \omega^n}{2 * \Gamma(n) * \cos(\frac{1}{2} \pi n)} \quad (5)$$

$$\frac{G''}{G'} = \operatorname{tg}(\delta) = \operatorname{tg}(\frac{1}{2} \pi n) \quad (6)$$

где $\Gamma(n)$ – гамма функция.

Релаксационную экспоненту можно записать в виде:

$$n = \frac{2}{\pi} * \operatorname{arctg}(\frac{G''}{G'}) \quad (7)$$

Данный подход в исследовании свойств гелей универсален, так как его можно использовать как в случае систем с физическими связями, так и для композиций с химическими узлами.

Как видно величина модулей зависит от густоты сетки. Поэтому предложен метод для определения момента появления геля в материале, исходя из взаимосвязи между плотностью сшивки и модулем сдвига.

Сетки, полученные в результате образования сетчатых структур в высокомолекулярных полимерах, в основном неидеальны. Поэтому не все участки макромолекул вносят вклад в величину модуля упругости композиции. До начала процесса сшивания в полимере отсутствует сетка. Макромолекулы составляют золь-фракцию (w_s). В результате процессов сшивания возникают участки макромолекул, являющиеся «свободными концами» (w_f); отрезки между узлами сетки образуют «идеальную сетку» (w_m) и вносят вклад в величину модуля эластичности. Закономерности образования

сетчатых структур хорошо описываются теорией гелеобразования Флори-Стокмайера [14]. В ней сшивание рассматривается как поперечное соединение полимерных цепей или как их рост и разветвление с возникновением на определённой стадии реакции бесконечной пространственной сетки (геля), содержащей несвязанные с ней цепи (золь). Теории гелеобразования базируется на следующих положениях: реакционная способность всех функциональных групп одинакова и не зависит от глубины протекания реакции, отсутствует внутримолекулярная циклизация, реакция протекает в гомогенной среде. Для описания процесса вулканизации было введено понятие индекса сшивания (γ). Взаимосвязь между γ и золь-фракцией при образовании сеток в монодисперсных полимерах с тетрафункциональными узлами записывается следующим образом:

$$\bar{\gamma} = \frac{-\ln w_s}{1 - w_s} \quad (8)$$

Исходя из этого выражения соотношение между равновесным модулем сдвига и долей золь-фракции можно записать следующим образом:

$$G_e = \frac{2 * c * R * T}{\bar{M}_m} * \left[A * (1 - w_s^{0,5 * f}) * \frac{f - 2}{f} - \frac{1 - w_s}{B} \right] * \frac{-\alpha}{\ln(1 - \alpha)} \quad (14)$$

$$A = \frac{\alpha - 2 + \sqrt{\alpha^2 + \frac{4 * (1 - \alpha)}{w_s}}}{2 * z * (1 - \alpha)} \quad (15)$$

$$z = 1 - w_s^{0,5 * f - 1} \quad (17)$$

Таким образом, если известны среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы, можно рассчитать параметр α , и далее, определив независимыми методами значения G_e и f , используя равенство (12) можно найти долю золь-фракции в системе. Кроме этого можно рассчитать средний индекс сшивания во всей системе (γ_w) и отдельно в сетчатой фракции (γ''_n).

$$\bar{\gamma}_w = A * (2 - \alpha) \quad (18)$$

$$\gamma''_n = \frac{A * B * z}{1 - w_s} \quad (19)$$

$$G_e = \frac{c * R * T}{M} * [\bar{\gamma} * (1 - w_s^2) - 2] * (1 - w) = \frac{c * R * T}{M} * [-(1 + w_s) * \ln w_s - 2 * (1 - w_s)] \quad (9)$$

Поскольку, реальные системы полидисперны и при вулканизации возникают узлы разной функциональности, исходная модель потребовала уточнений. В связи с этим, рядом авторов были предложены подходы к расчёту параметров сетки для полидисперсных полимеров. Молекулярно-массовое распределение большинства полимеров описывается распределением Флори:

$$w(M)dM = \frac{\lambda}{\alpha} * (e^{\lambda * M} - e^{\mu * M})dM \quad (10)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{M_n} * \frac{-\alpha}{\ln(1 - \alpha)} \quad (11)$$

$$\mu = \frac{\lambda}{1 - \alpha} \quad (12)$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{(\alpha - 2) * \ln(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (13)$$

Отношение между G_e , w_s , f и α имеет вид:

$$B = \frac{\frac{A * z}{1 + A * z} - \frac{A * z * (1 - \alpha)^2}{1 + A * z * (1 - \alpha)}}{\ln \frac{1 + A * z}{1 + A * z * (1 - \alpha)}} \quad (16)$$

Представленная модель гелеобразования позволяет записать условие, при котором следует ожидать появления гелевых точек:

$$\lim_{w_s \rightarrow 1} \bar{\gamma}_w = \bar{\gamma}_{w.g.} = \frac{2}{f - 2} \quad (20)$$

Таким образом, модифицированная модель Флори-Стокмайера хорошо описывает изменения, происходящие в системе в процессе формирования сетчатых структур.

Поскольку при сшивании эластомеров наблюдается сильное изменение всего комплекса реологических свойств, то для

изучения закономерностей вулканизации может быть использован реокинетический метод, устанавливающий зависимость между кинетикой и изменением реологических свойств системы.

Наиболее распространённым и практически более эффективным является феноменологический подход, основанный на наблюдении во времени того или иного интегрального параметра, отражающего совокупность химических превращений, происходящих при структурировании реакционноспособных олигомеров [10-13].

Способ оценки степени превращения основан на измерении физической характеристики вещества, зависящей от степени превращения, например, вязкости, модуля упругости, твёрдости и т.д. Для описания процессов сшивания эластомеров реокинетическим методом устанавливается зависимость между степенью превращения и временем протекания реакции t на основании изменения реологических свойств системы; при этом используют две основные группы экспериментов: вискозиметрические измерения и динамический анализ.

В общем случае изменения реологических свойств в процессе отверждения можно представить в виде схемы (рис. 1). Специфика отверждения наглядно отражается в наличии особого состояния – начало гелеобразования в момент времени t^* , разделяющей весь процесс отверждения на две стадии. Первая стадия завершается (хотя частицы микрогеля могут образоваться до t^*) формированием единой сетчатой структуры, охватывающей весь объём отверждаемого материала. Эту стадию можно назвать индукционным периодом сшивания, а вторую – отверждением после точки гелеобразования. В области вязкотекучего состояния до точки гелеобразования ($t < t^*$) наиболее информативным и легко определяемым параметром является вязкость при сдвиговом течении η , тогда как после гел-токи, в области высокоэластичности или стеклообразного состояния реакционной системы, основными характеристиками служат компоненты динамического модуля – модуль накопления (упругости) G' , модуль потерь G'' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$. Совокупность этих вели-

чин, характеризующих изменение реологических свойств реакционных систем, представляет собой полную реокинетическую картину процесса отверждения.

В представленной выше статистической теории гелеобразования, развитой Флори, гел-точка характеризуется появлением в системе макромолекулы бесконечно большой молекулярной массы $M_w \rightarrow \infty$. Естественно, что этому условию отвечает обращение вязкости в бесконечность.

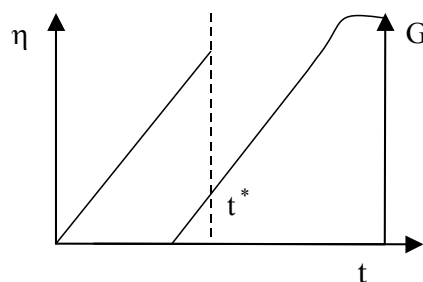


Рис. 1 Схема изменения реологических характеристик в процессе отверждения.

Из этих общих положений вытекает возможность экспериментального определения точки гелеобразования, как момента потери реакционной системой текучести. При использовании ротационных вискозиметров в этой области происходит отрыв отверждаемой композиции от поверхности рабочего узла прибора. Как правило, получение полной кривой изменения вязкости в процессе гелеобразования возможно при изменении скорости сдвига в пределах нескольких десятичных порядков, а определение достижения гел-точки проводится при минимальной скорости сдвига. Строго говоря, для наиболее точного определения t^* вискозиметрическим методом необходимо проводить эксперимент при нескольких скоростях сдвига с последующей экстраполяцией к нулевому значению.

Вискозиметрия является одним из наиболее распространённых методов исследования начальных стадий процесса структурирования, дающим информацию, важную для технологических приложений. В настоящее время накоплен богатый экспериментальный материал, касающийся закономерностей изменения вязкости на начальных этапах формирования сетчатых структур. Часто для описания кинетики из-

менения вязкости в процессе гелеобразования
предлагаются эмпирические формулы [5]:

$$\eta = \eta_0 * \exp(\theta * t) \quad (21)$$

где η_0 – начальное значение вязкости реакционной системы, θ – константа, количественно характеризующая скорость изменения вязкости.

Формулы такого типа используют, как правило, для сугубо практических целей, поскольку для решения прикладных задач они позволяют с достаточной точностью предсказать значения вязкости реакционных систем при изменении температуры или состава смеси. Недостаток указанных формул связан с тем, что они не отражают существования гель-точки как момента, при котором $\eta \rightarrow \infty$, поскольку, согласно формуле, при любом моменте времени t вязкость ограничена. Это обстоятельство носит в известной мере формальный характер, т.к. за гель-точку можно принять некоторый уровень значения вязкости, например, $\eta = 10^3$ или 10^4 Па*с, и тогда t^* – время, за которое достигается этот уровень. Известны также попытки связать характер временной зависимости в процессе отверждения с кинетикой реакции. Так, при отверждении диглицидилового эфира бисфенола А триэтанололамином [25] кривую нарастания вязкости $\eta(t)$ аппроксимировали двумя линейными участками. Появление точки перегиба авторы связали с образованием сетки зацеплений, а линейность зависимости $\eta(t)$ на первом участке объяснили тем, что реакция отверждения описывается кинетическим уравнением нулевого порядка.

Другой возможностью определения гель-точки является использование динамических механических методов. Большинство авторов, проводя анализ изменения соответствующих характеристик реакционных систем, предлагают считать критерием начала гелеобразования характерное время процесса, при котором $\tan \delta$ или модуль потерь G'' проходят через максимум. Существует мнение, что точка пересечения кривых изменения модулей накопления и потерь, т.е. момент времени, когда $\tan \delta = 1$, также может рассматриваться как момент достижения гель-точки. Однако эксперименты, проведенные на разных реакционных системах показали, что услови-

ям гелеобразования точка пересечения модулей упругости и потерь отвечает только при определенном законе релаксационного поведения материала, и совпадение момента равенства с гель-точкой является частным случаем.

Исследования, проведенные Винтером [12], показали, что при определении времени начала гелеобразования корректнее было бы использовать зависимость тангенса угла механических потерь ($\tan \delta = G''/G'$) от частоты деформирования (ω). При анализе полученных зависимостей было установлено время, при котором $\tan \delta$ переставал зависеть от ω .

Подобное изменение $\tan \delta$ наблюдали для всех исследованных систем [6,7,12]. Причём, значение тангенса угла потерь не всегда было равно 1, как показано на рис. 2. При изучении процесса образования сетки в композициях на основе функциональных олигомеров оно отличалось от единицы, что авторы работы связали с нестехиометричностью процесса. В случае проведения реакции в стехиометричном режиме $\tan \delta = 1$ в момент времени, когда $\tan \delta \neq f(\omega)$

Исследуя поведение системы при формировании сетки динамическими методами, а также методом равновесного растворения (набухания) было показано, что условие независимости тангенса угла механических потерь от частоты можно считать критерием начала гелеобразования.

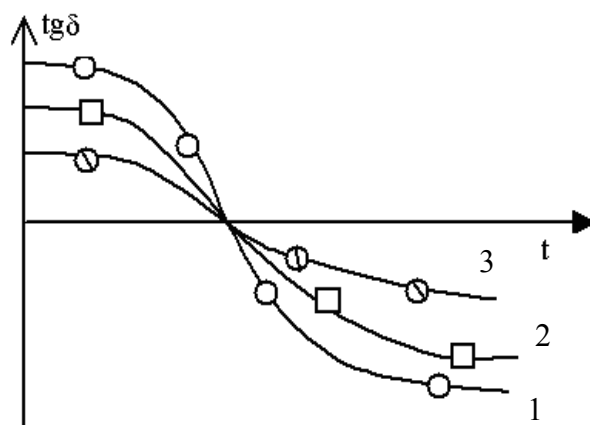


Рис. 2. Зависимость тангенса механических потерь от продолжительности формирования сетчатых структур при разных частотах.

1 – ω_1 , 2 – ω_2 , 3 – ω_3 . $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$.

По всей вероятности, наиболее общим подходом в определении начала гелеобразования с помощью реологических методов может являться сопоставление данных вискозиметрии и динамических исследований. Необходимо отметить, что условием геле-точки считают как достижение максимального значения как тангенса угла потерь, так и модуля потерь. Однако положение экстремумов во времени всегда несколько не совпадают, что связано с определённым характером релаксационного поведения вязкоупругих тел.

При изучении вулканизации полиизопрена [27, 28] времена достижения максимума на зависимости $\lg \delta = f(t)$ и момента отрыва образца от поверхности рабочего узла, вследствие достижения больших значений вязкости, совпадали. В тоже время возможно расхождение между положением максимума G'' и обращением вязкости в бесконечность, как это наблюдалось при структурировании кремнийорганических каучуков [29, 30]. Различие между этими двумя точками достигло 7 % конверсии, что дало основание для предположения о невозможности идентификации геле-точки с помощью динамических измерений. Вероятно, такой вывод является не совсем обоснованным, а наблюдаемое расхождение на примере конкретной системы может быть связан с особенностями структурирования данного материала и недооценкой влияния интенсивности деформирования при определении начала гелеобразования вискозиметрическим методом.

В последнее время широкое распространение получили и другие методы исследования процессов формирования химической сетки. В частности: УФ- [33-35] и ИК (с Фурье-преобразованием)-спектроскопия [36, 37], ультразвуковая спектроскопия [38], дифференциальная сканирующая калориметрия [39-42], изучение диэлектрических свойств [37, 44]. Довольно часто при исследовании одной системы указанные методы комбинируют. Но наиболее распространёнными методами остаются реологические.

Расширился также и круг исследуемых систем. В настоящее время, наряду с изучением кинетики формирования сетчатых

структур в композициях на основе реакционноспособных олигомеров или при гелеобразовании в белковых системах [23, 45, 46], реологический подход применяют при исследовании химических сеток в каучуках [27, 28, 47-49]. Данные по реологическим характеристикам смесей олигомеров представлены [29, 30, 39-44, 50-53].

Реокинетические исследования вулканизации смесей каучуков при периодическом малоамплитудном деформировании

Метод периодического малоамплитудного деформирования хорошо обоснован и применяется во многих исследованиях для определения времени начала сшивания линейных полимеров или начала образования сеток при синтезе полимеров из олигомеров [11, 12]. При этом следят за изменением во времени модулей накопления G' и потерь G'' . Наиболее часто этот подход используют при синтезе сетчатых полимеров из олигомеров, когда конечный продукт находится в стеклообразном состоянии. Гораздо меньше имеется сведений о его применимости в случае сшивания каучуков. Для последних непрерывное изменение вязкоупругих характеристик может быть, очевидно, использовано и для дальнейшего слежения за процессами вулканизации вплоть до его завершения, когда G' и G'' достигают конечных значений. Вместе с тем остаётся практически открытым вопрос о том, в какой мере измерение модулей и такого параметра, как тангенс угла механических потерь $\lg \delta = G''/G'$, может быть использованы для исследования формирования сеток в смесях каучуков.

Для ответа на этот вопрос были изучены [48, 49] зависимости G' и G'' от времени вулканизации (t) при частотах деформирования $\omega = 0.40 - 6.30 \text{ с}^{-1}$ и 140°C для полиизопрена (СКИ), полибутадиенов разной микроструктуры и ряда смесей СКИ с полибутадиеном, содержащим 78% 1,2-звеньев (ПБ-78-л) (рис. 3), цис-1,4-полибутадиеном (СКД) и полиизобутиленом (ПИБ). СКИ, ПБ-78-л и СКД вулканизовали с помощью серы. Из-за отсутствия двойных связей ПИБ не мог быть завулканизован [54], и образование пространственной сетки в смесях с СКИ происходило за счёт сшивания последнего.

Если о завершении процесса вулканизации (t_v) судили по временам достижения постоянных значений по зависимости $G'(t)$, то для нахождения времени начала формирования трёхмерной сетки, времени начала гелеобразования (t_g), использовали подход, развитый в работах Винтера с сотр. [12].

Как следует из рис.4, зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$ для всех изученных систем, за исключением смеси СКИ/ПИБ 40/60 имеют общий вид. Это S-образные кривые, и со временем $\lg G'$ и $\lg G''$ достигают постоян-

ных значений $G'_{пл}$ и $G''_{пл}$ из-за завершения процесса вулканизации при времени $t = t_{пл}$, отвечающему появлению плато, которое более четко проявляется в случае кривых $G'(t)$. На начальном этапе вулканизации при всех использованных частотах $G'' > G'$, что обусловлено нахождением в этом случае всех каучуков и их смесей в вязко-текучем состоянии. Однако затем кривые $G'(t)$ и $G''(t)$ пересекаются и на заключительном этапе процесса $G''(t) < G'(t)$.

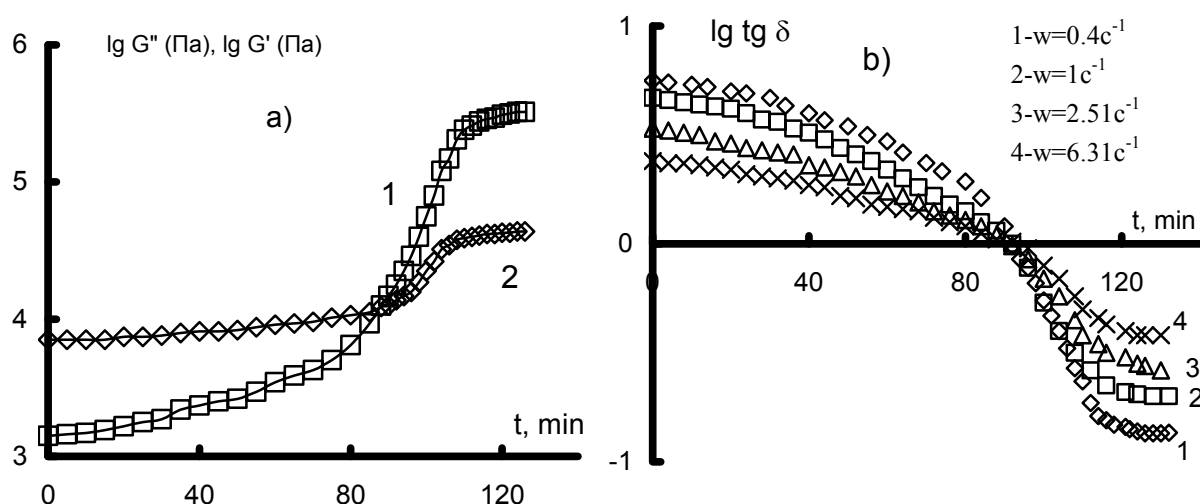


Рис. 3. Зависимость модулей накопления (G') и потерь (G'') [a], тангенса угла механических потерь ($\lg \delta$) [b] от продолжительности вулканизации ПБ-78-л $T=140^\circ\text{C}$.

Однако, изменение частоты практически не влияет на время достижения плато $t_{пл}$. Его значение находили по пересечению касательной к восходящей ветви кривой $G'(t)$ в области её плато и горизонтальной прямой, проведённой через плато. В целом, зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$ при вулканизации имеют общий вид как для индивидуальных каучуков, так и для их смесей.

При анализе зависимости $\lg \lg \delta$ от времени t при разных частотах для смесей СКИ/ПБ-78-л установлено, что для всех систем $\lg \lg \delta$ убывает с ростом времени сшивания, и зависимости $\lg \lg \delta - t$, полученные при разных частотах и имеющие Z-образный характер, пересекаются в одной точке, который согласно критерию Винтера, должно отвечать время начала образования трёхмерной сетки t_g . Важно подчеркнуть, что этой точке для рассматриваемых систем отвечает равенство $\lg \delta = 1$, т.е. совпадение величин G' и G'' при пересечении кривых $\lg G'(t)$ и $\lg G''(t)$ в процес-

се вулканизации. Такую же картину наблюдали авторы [6, 12] в случае вулканизации полидиметилсилоксана. По-видимому, условие $\lg \delta = 1$ в момент начала образования трёхмерной сетки характерно для полимеров лишь с высокими значениями молекулярной массы, какими обычно являются каучуки.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об общем характере реологических критериев, применяемых при определении времен начала и завершения вулканизации, как в случае каучуков, так для их смесей.

Эксперименты по изучению кинетики сшивания смесей каучуков методом динамического деформирования, включая и эксперименты со смесями полихлоропрена (ПХП) с ПБ-78-л, проводили при одной частоте $\omega = 0.40 \text{ c}^{-1}$, а в качестве времени достижения гель-точки t_g принималось время, отвечающее точке пересечения кривых $G'(t)$ и $G''(t)$ [49].

Представляют интерес результаты по вулканизации СКИ с цис-1,4-полибутадиеном (СКД), которые вулканизируются по одному механизму и содержат одинаковую серосодержащую вулканизирующую группу. Для сравнения рассмотрена и вулканизация более простых систем – СКИ с полиизобутиленом, который не подвержен вулканизации.

На рис.4 показаны зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от времени вулканизации t для смесей СКИ/ПИБ и СКИ/СКД. Для обоих типов смесей

наблюдается качественно одинаковое изменение параметров $G'(t)$ и $G''(t)$. В большинстве случаев указанные кривые имеют S-образный вид. Для СКИ/ПИБ положение кривых вдоль оси времени не меняется при изменении содержания второго каучука вплоть до его концентрации 50 %. Напротив, для смесей СКИ/СКД с ростом содержания в смеси СКД кривые сдвигаются в область более высоких значений t . В обоих случаях кривые $G'(t)$ и $G''(t)$ пересекаются, что соответствует образованию в смесях вулканизационной сетки; при этом G' становится больше величины G'' .

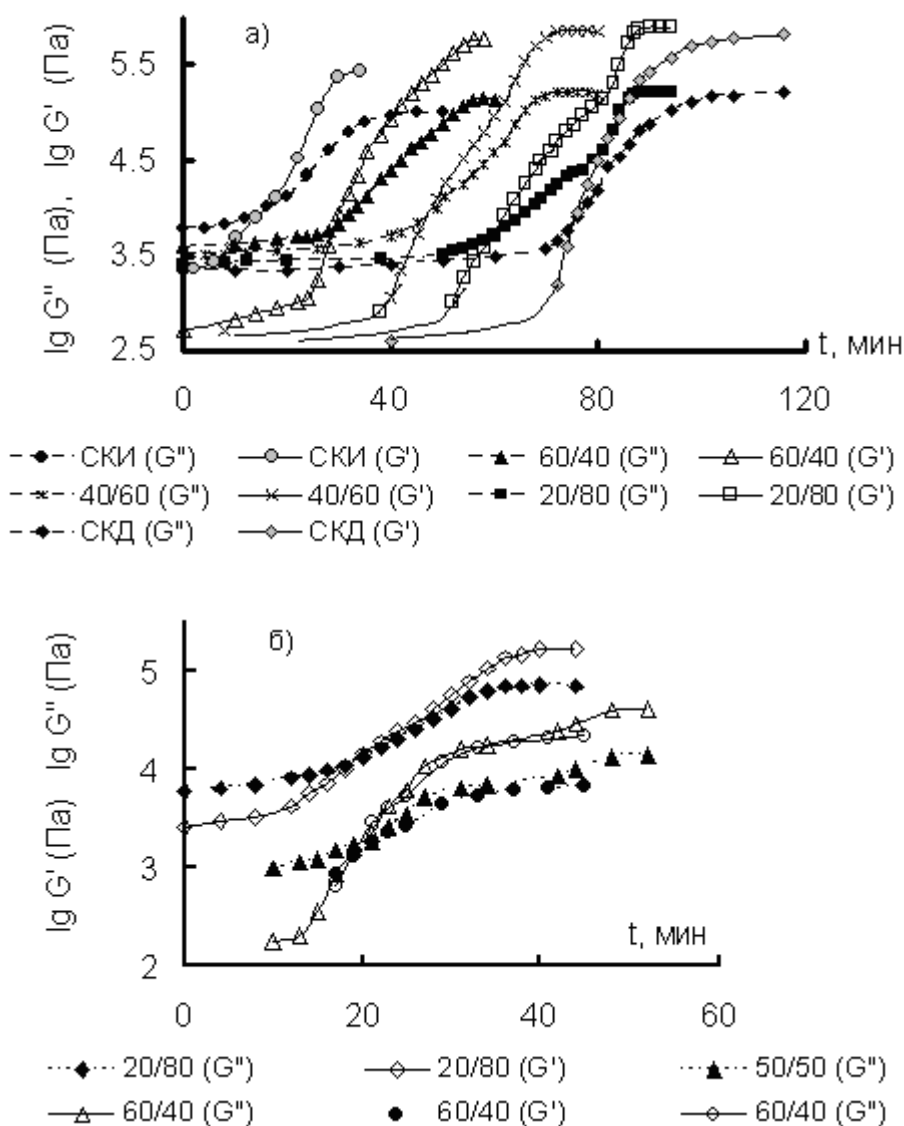


Рис. 4. Зависимость модулей упругости (G') и потерь (G'') от продолжительности вулканизации смесей а) СКИ-3/СКД; б) СКИ/ПИБ разного состава при 140°C и $\omega = 0.40 \text{ с}^{-1}$.

В дальнейшем временные зависимости модулей выходят на плато из-за завершения процесса вулканизации. Контроль растворимости на разных стадиях процесса на примере смесей СКИ/СКД показал, что моменту пересечения зависимостей $G'(t)$ и

$G''(t)$ отвечает образование в системе сильно набухшего геля в смеси растворителя-толуола и осадителя – этанола. Дальнейшее увеличение времени вулканизации сопровождается уменьшением степени набухания в смеси после времени достижения

плато на кривой $G'(t)$ величина набухания смесей переставала зависеть от продолжительности вулканизации. Присутствие в смеси до 50 % ПИБ не влияет на вулканизацию СКИ, и образование сетки в системе идёт только за счет вулканизации последнего.

Для смесей СКИ/СКД t_g и t_b немонотонно возрастают с увеличением в смеси более медленно сшивающегося СКД. При этом наиболее сильное изменение, связанное с изменением состава наблюдается при содержании СКД в смеси от ≈ 30 до 40 % и от ≈ 70 до 100 %. В первом случае происходит усиленное нарастание t_g и t_b при увеличении содержания СКД в смеси, а во втором – усиленное снижение этих параметров при добавлении к СКД полиизопрена. Такие изменения t_g и t_b качественно совпадают с изменением состава смеси её структуры, которое вытекает из рассмотренных реологических данных по вязкости невулканизованных смесей СКИ/СКД.

В отличие от вулканизации индивидуальных каучуков вулканизация в смесях несовместимых эластомеров сопровождается наложением нескольких процессов: вулканизацией каждой из каучуковых фаз с характерной для них скоростью, совулканизацией на границе раздела фаз и возможным диффузионным перераспределением компонентов вулканизирующей группы между каучуками в процессе приготовления и вулканизации смеси. Такие процессы миграции хорошо известны из литературы [55, 56].

Известно также, что структура смесей полимеров зависит не только от их термодинамической совместимости, но и условий приготовления. Так, например, неизменная постоянная морфология в смесях тройного этилен-пропиленового сополимера с диеновым каучуком достигается лишь после длительного смешения в пластикордере Брабендер при 45°C в течении 30 мин. [57]. Совулканизаты СКИ с СКД, а также СКИ с 1,2-ПБ-78, приготовленные на вальцах в течение 15 мин, остаются гетерогенными, о чем свидетельствуют данные по концентрационной зависимости вязкости от состава смеси. При этом для обоих видов смесей следует ожидать существования в них морфологии типа взаимопроникающих фаз.

Этому способствует разная растворимость вулканизирующих агентов в полимерных компонентах. Учитывая величины коэффициента диффузии этих ингредиентов в эластомерах (равны $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) [55], эти процессы быстро протекают на стадии приготовления смесей. Однако во время вулканизации, по мере исчерпания вулканизирующего компонента в каучуковой фазе возможна его миграция из другой, более медленно вулканизирующейся эластомерной фазы.

В общем случае роль этих процессов и их влияние на величины t_g и t_b должны проявляться по-разному в зависимости от структуры смеси. В области до 30 % СКД, где он по всем признакам, образует дискретную фазу, ведущую роль в начале процесса вулканизации и образования сетки должен играть СКИ, находящейся в виде непрерывной фазы. При этом оба неполярных и близких по строению каучука должны обладать сравнимой растворимостью по отношению к замедлителю вулканизации. Поэтому следует ожидать, что, будучи предварительно введенным в СКД, он начнет частично мигрировать в СКИ, уменьшая индукционный период СКД и увеличивая его в случае СКИ.

В области составов 70-100 % СКД при временах, сравнимых с t_g индивидуального СКД, дискретные частицы СКИ должны находиться в вулканизованном состоянии и играть роль наполнителя СКД. При этом миграция замедлителя из непрерывной фазы СКД в частицы СКИ снижает величину t_g СКД и ускоряет начало вулканизации смеси в целом. Этот эффект должен возрастать с увеличением концентрации СКИ.

В промежуточной области составов 30-70 % СКД, в которых следует ожидать образование каучуками структуры типа двух взаимопроникающих фаз, помимо миграции замедлителя, ускоряющего начало вулканизации СКИ, большую роль играет совулканизация этих каучуков на границе раздела фаз.

Следует иметь в виду, что совулканизация несовместимых каучуков может проходить только в тонком переходном слое на границе их раздела. Величина этого слоя, обычно составляет несколько десятков нанометров [55, 58], в которой оба полиме-

ра оказываются взаиморастворимы. Вместе с тем, учитывая обычно высокую степень дисперсности частиц в смесях расплавов термопластов или каучуков, имеющих микронные и субмикронные размеры, следует ожидать большую величину удельной поверхности на границе раздела фаз. Согласно [55] ее значения в этом случае могут достигать нескольких сотен квадратных метров на 1 грамм материала. Поэтому, вероятно, начало образования сеток в рассматриваемых смесях будет происходить на границе раздела фаз.

Важной характеристикой при изучении кинетики процессов и получения сшитых полимеров из олигомеров, а также при вулканизации каучуков, является реологическая степень превращения:

$$\beta = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0} \quad (22)$$

где G' , G'_0 , - текущее и начальное значение модуля накопления, а G'_∞ - величина этого модуля на плато. Значение $\beta = 1$ соответствует завершению процесса сшивания. По крайней мере, в случае получения сшитых полиэпоксидных смол отмечалось почти количественное совпадение зависимости реологической степени превращения β со степенью превращения, установленной с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Параметр β был использован и в технологической практике для регулирования рецептуры резиновых смесей в процессе их вулканизации [27, 28].

На рис. 5 а) и б) приведены зависимости β от времени вулканизации для смесей СКИ/ПИБ и СКИ/СКД. Эти кривые имеют S-образный вид и в случае смесей СКИ/ПИБ разного состава практически совпадают. Напротив, в случае смесей СКИ/СКД кривые сдвигаются в область больших времен с ростом содержания СКД в смеси. Вертикальными стрелками у кривых указаны величины t_r . Точки перегиба кривых смесей СКИ/СКД располагаются в области $\beta = 0.5$. Ниже этих значений скорость вулканизации возрастает, а при $\beta \geq 0.5$ замедляется с увеличением времени вулканизации. Однако, в целом, кривые $\beta = f(t)$ несимметричны относительно точки перегиба, отражая сложный процесс вулканизации как самих каучуков, так и их смесей.

Кривая $\beta = f(t)$ для СКД в целом проходит более полого, чем кривая для СКИ, что говорит о меньшей скорости вулканизации СКД в области главного периода вулканизации $t_v - t_r$.

Вместе с тем кривые $\beta = f(t)$ смесей, содержащих до 80 % СКД приближенно параллельны аналогичной зависимости для СКИ, что говорит о близкой скорости их вулканизации в главном периоде.

Была предпринята попытка количественного описания зависимости $\beta = f(t)$ рассмотренных смесей с помощью уравнения скорости химической реакции первого порядка:

$$\beta(t) = 1 - \exp[-k \cdot (t - t_0)] \quad (23)$$

где t_0 и k имеют смысл времени индукционного периода и константы скорости процесса вулканизации, соответственно.

Такого вида уравнение применялось формально в случае получения сетчатых полимеров и вулканизации индивидуальных каучуков при иных способах нахождения параметра β [10, 27, 28]. Расчетные величины β нанесены на рис. 5 закрытыми символами. Видно, что экспериментальные зависимости $\beta(t)$ как в случае систем СКИ/ПИБ, так и смесей СКИ/СКД могут быть приближенно описаны с помощью уравнения (23). Однако использованные в этом случае для расчета величины t_0 не совпадают с экспериментально найденными значениями t_r и могут превышать последние на 15-30 %.

Сравнительное изучение вязкоупругих характеристик смесей каучуков разного состава при вулканизации представляет интерес и для возможности предсказания их изменения во времени на основе существующих теорий. В работе была предпринята попытка описания модуля накопления G' смесей СКИ/СКД в зависимости от их состава при разных временах вулканизации.

Это уравнение выведено на основе модели несовместимых полимеров, в которой дискретные частицы одного полимера находятся в непрерывной фазе второго. Очевидно, исходя из полученных нами результатов, такая модель может быть и применена к данным по смесям СКИ/СКД при содержании одного из этих каучуков до 30-40 %.

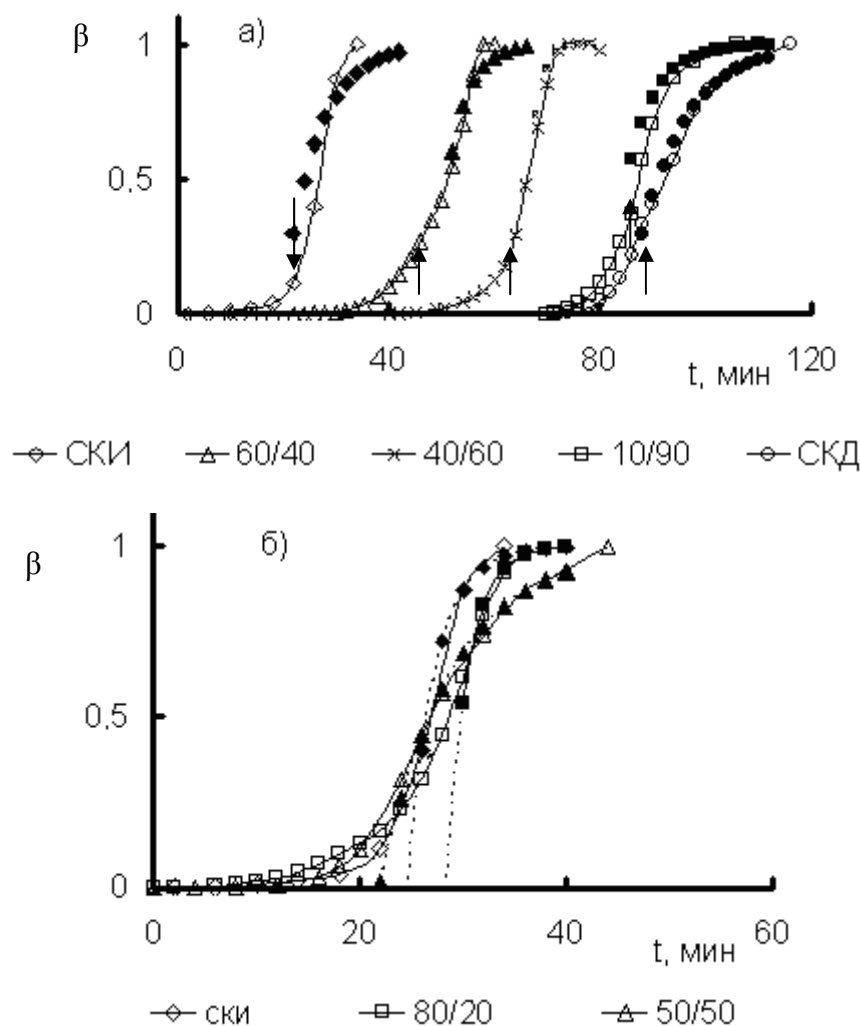


Рис. 5. Зависимость реологической степени превращения (экспериментальные данные - открытые символы, расчётные - закрытые (соответствие символов указано в «легенде»)) от продолжительности вулканизации смесей а) СКИ/СКД; б) СКИ/ПИБ при 140°C и $\omega = 0.40 \text{ c}^{-1}$.

При этом исходили из широко известного уравнения Такаянаги [59].

$$G = G'_M \frac{(7 - 5\nu_M)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f - (7 - 5\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f}{(7 - 5\nu_m)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f + (8 - 10\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f} \quad (24)$$

где индексы m и f относятся к матрице и фазе, а символы G , ν и ϕ означают модуль накопления, коэффициент Пуассона и объёмную долю дисперсной фазы. В случае эластомеров принимаем $\nu = 0.5$.

Экспериментальные значения для невулканизованных смесей монотонно изменяются с их составом. То же самое происходит и в случае полностью завулканизованных смесей ($t = 120$ мин). Однако в промежуточных случаях при $t = 40$ мин и 70 мин экспериментальные зависимости G' – состав смеси имеют S – образную форму. Такой тип зависимости от состава смеси в ряде случаев наблюдают и для других полимерных смесей, связывая его со структурными изменениями в смеси с изменением концентрации полимеров. Видно, что зависимости G' – состав смеси до их вул-

канизации ($t = 0$) и после завершения этого процесса достаточно точно могут быть описаны с помощью уравнения Такаянаги независимо от того, какая из фаз (СКИ или СКД) принята в качестве дискретной.

Картина меняется при промежуточных временах вулканизации. Так, при $t = 40$ мин СКИ находится в почти полностью завулканизованном состоянии, а образование сетки в СКД начинается только через 30 мин, расчётные и экспериментальные кривые приблизительно совпадают в области составов 0-30 (40) % СКД, а также при от 0 до 40 % СКИ. При расчете полагалось, что в

первом случае дискретной фазой является СКД, а во втором – СКИ. При 70 мин, когда СКИ находится в полностью завулканизованном состоянии, а в СКД начинает образовываться сетка, экспериментальные и расчетные кривые расходятся, независимо от схемы расчета последних. По-видимому, это обусловлено изменением G' СКИ с составом смеси из-за протекания в нем процессов сшивания по мере обеднения его замедлителем за счет процессов миграции последнего, что не учитывается при подсчете по уравнению Такаянаги [59]. Вероятно такие систематические расхождения экспериментальных и расчетных зависимостей G' – состав смеси могут быть использованы для более детального анализа процессов сшивки в смесях несовместимых полимеров [49].

Проведенный реологическими методами комплекс исследований вулканизации полибутадиенов разной микроструктуры в их смесях с полиизопреном и полихлоропреном показал, что для смесей всех полибутадиенов с полиизопреном зависимость их вязкости от состава смеси характеризуется её отрицательным отклонением от значений, вытекающих из правила логарифмической аддитивности вязкости. Такое поведение, не зависящее от микроструктуры и разветвленности цепей полибутадиена, в свете существующих представлений, свидетельствует о гетерогенности изученных систем и о скольжении различных фаз смеси относительно друг друга в процессе течения.

Использование разных реологических подходов для исследования вулканизации показало, что измерение вязкости смесей при непрерывном деформировании позволяет лишь полуколичественно определить время начала сшивания в смесях эластомеров (t_r) и дает возможность оценить кинетику вулканизации смесей разного состава по времени потери ими адгезионного контакта с измерительным узлом вискозиметра при достижении определенной плотности вулканизационной сетки. Более эффективным является метод периодического малоамплитудного деформирования. В этом случае измерение динамических модулей накопления и потерь в процессе вулканизации позволило количественно оценить не

только время t_r , но и время завершения формирования сетки t_v , а также наблюдать изменение модулей в главном периоде, что дает возможность расширить применение динамического метода исследования сшивания в индивидуальных полимерах на случай образования сеток в их смесях. Метод позволил установить закономерности вулканизации смесей каучуков в зависимости от сходства или различия механизмов их вулканизации, совместимости друг с другом, структуры смеси, а также за счет возможности перераспределения компонентов вулканизирующей группы в процессе смешения и вулканизации смеси. Полученные результаты показывают, что уже в простом случае смесей несовместимых и сшивающихся по одному механизму серной вулканизации полиизопрена и 1,4-цисполибутадиена происходят сложные изменения времени t_r при переходе от первого ко второму каучуку, обладающего меньшей скоростью вулканизации из-за наличия в нем малой добавки замедлителя. Эти изменения могут быть связаны с разными структурными состояниями исследуемых смесей, вытекающими из анализа концентрационной зависимости вязкости невулканизированных смесей данной пары каучуков, что согласуется с имеющимися представлениями. В области составов 30-70 %, где обе фазы являются непрерывными, начало образования пространственной сетки в смеси происходит в обоих каучуках при частичном перераспределении между ними за счет диффузии замедлителя, а также совулканизации на границе раздела фаз. В области составов 0-30 % и 70-100 % полибутадиена уменьшение его содержания в смеси приводит к значительному снижению t_r из-за перехода к структуре – частицы одного полимера в матрице второго. В первом случае это приводит к тому, что начало вулканизации происходит в матрице полиизопрена, обладающего меньшим индукционным периодом вулканизации. Во втором случае увеличение концентрации дискретных частиц полиизопрена за счет миграции в них замедлителя из непрерывной фазы полибутадиена снижает t_r смесей.

Что касается времени завершения вулканизации t_v , то для рассматриваемого типа

смесей оно изменяется с составом таким же образом, как t_r . Отсюда вытекает, что продолжительность главного периода ($t_b - t_r$) вулканизации не зависит от состава смеси, как это наблюдалось в случае рассмотрения модельных системах полиизопрен – полиизобутилен.

Переход к смесям каучуков, вулканизирующихся по одинаковому механизму серной вулканизации, но обладающих большей растворимостью друг в друге (смеси полиизопрена с полибутадиеном, содержащим 78 % 1,2-звеньев), качественно не влияет на изменение кинетических параметров с составом смеси. Однако частичная растворимость полимерных компонентов друг в друге в условиях эксперимента приводит к их более сильной совулканизации на границе раздела фаз, что вытекает из данных по расслаиванию дублированных пластин этих полимеров (сырых и сшитых). Наблюдается также более размытый переход от одной к другой области изменения с составом смеси величин t_r и t_b , а, с другой стороны, наблюдается резкое снижение этих величин при содержании полиизопрена в смеси 5-10 %. При этом продолжительность главного периода вулканизации с ростом концентрации полибутадиена более 50 %, в целом, возрастает.

Наконец, в случае смесей каучуков, вулканизирующихся по разным механизмам и частично взаиморастворимых (смеси полихлоропрена с 1,2-полибутадиеном) наблюдается качественно отличное изменение с составом параметров t_r и t_b . При этом, в области составов, где более быстро вулканизирующийся полихлоропрен содержится в количестве более 70 % и образует непрерывную фазу, t_r и t_b соответствуют значениям для полихлоропрена. При снижении доли ПХП от 70 % начинается моно-

тонное возрастание t_r , наблюдается резкий рост значений t_b и дальнейшее плавное увеличение. В целом, это приводит к изменению главного периода вулканизации (t_r и t_b) с составом смеси по кривой с максимумом. Такое изменение параметров вулканизации в средней области составов смеси и при высоком содержании ПБ связано как с совулканизацией на границе контакта этих полимеров, так и с перераспределением компонентов вулканизирующих групп за счет диффузии между каучуками, обладающими разной полярностью [49, 55, 56].

Все полученные результаты показывают, что скорость вулканизации изученных каучуков в рамках представлений о реологической степени превращения β может быть формально описана уравнением скорости химической реакции первого порядка. Однако такое описание для смесей каучуков ограничено применимо, очевидно, из-за различия в ходе реакций в полимерных фазах, взаиморастворимости каучуков, а также диффузионных процессов миграции компонентов вулканизирующей группы между фазами. При этом, в случае смесей каучуков, сшивающихся по разным механизмам: полихлоропрена и 1,2-полибутадиена, - в области составов, где сосуществуют две непрерывные фазы, наблюдается снижение скорости вулканизации по сравнению со скоростью вулканизации индивидуальных полимеров [48, 49].

Анализ приведенных литературных данных позволяет установить области составов и времен вулканизации, в которых в рамках существующих представлений о вязкоупругости смесей полимеров может быть количественно описано изменение модулей накопления и потерь смесей несовместимых или малорастворимых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Резниковский Н.Н., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. – М.: Химия, 1984. – 525 с.
2. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983. – 123 с.
3. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. – М. Химия, 2000. – 240 с.
4. Пол Д.Р., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 549 с. – Т.2. – 453 с.

5. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. //Adv. Polym. Sci. – 1991. – V. 101. – P. 217-257.
6. Winter H.H., Chambon F. //J. Rheol. 1– 986. – V. 20. – P.367-382.
7. Winter H.H., Can //Polym. Eng. And Sci. – 1987. – V. 27. – P. 1697-1702.
8. Chandra R., Mishra S., Parida T.R. //Brit. Polym. J. – 1995. – V. 37., № 2. – P. 141-147.
9. Mours M., Winter H.H. //Macromolecules. – 1996. – V. 29. – P. 7221.
10. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
11. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Rheokinetics. Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. – Huthing@Wepf Verlag Zug. Heidelberg. Oxford, CT/USA, 1996. – P. 10-20.
12. Winter H.H., Mours M. //Adv. Polym. Sci. – 1997. – V. 134., № 1. – P.165.
13. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Строение и свойство критических гелей. //Высокомолек. соед. – 1997. – Т.39, №8. – С.341.
14. Te Nijenhuis K. Thermoreversible networks. //Adv. Poym. Sci. – 1997. –V. 130. – P. 1-252.
15. Lenghaus K., Qiao G.G., Solomon D.H. // Polymer, 2000. – V41, №6. – P.1973-1979.
16. Rodd A.B., Cooper-White J., Dunstan D.E., Boger D.V. //Polymer. – 2001. – V.42, №1. – P.185-198.
17. Leon L.M., Larrauri E., Julian C.A., Rodriguez M., Laza J.M. //Polymer. – 1999. – V.40, №1. – P.35-45.
18. Rodriguez M., Martin J.S., Laza J.M., Leon L.M., Morras M.L. //Polymer. – 2000. – V.41, №11. – P.4203-4211.
19. Tsang C.F., Hui H.K. //Thermochimica Acta. – 2001. – V.367-368. – P.93-99.
20. Kip B.J., Berghmans T., Palmen P., van der Pol A., Huys M., Hartwig H., Scheepers M., Wienke D. //Vibrational Spectroscopy. – 2000. – V.24, №1. – P.75-92.
21. Assche G. Van, Verdonck E., Van Mele B. //Journal of Thermal Analysis and calorimetry. – 2000. – V.59, №1-2. – P.305-318.
22. Ikkai F., Shibayama M., Kashihara H., Nomura S. //Polymer, 1997. – V.38, №4. – P.769-774.
23. Rodd A.B., Cooper-White J., Dunstan D.E., Boger D.V. //Polymer. – 2001. – V.42, №1. – P.185-198.
24. Ilavsky M., Bubenikova Z., Bouchal K., Fahnrich J. //Polymer. – 1996. – V.37, №17. – P.3851-3860.
25. Lipschits L.D., Macosko C.W. //J. Polym. Sci. – 1976. – V. 16. – P.803-810.
26. Vlassopoulos D., Chira I., Loppinet Benoit, McGrail Patrick T. //Rheologica Acta. – 1998. – V.37, №6. – P.614-623.
27. Донской А.А., Куличихин С.Г., Малкин А.Я., Шершнёв В.А., Юловская В.Д., Давтян А.Г. //Высокомолек. соед. – 1991. – Т. 33., № 9. – С. 1999-2003.
28. Донской А.А., Куличихин С.Г., Шершнёв В.А., Юловская В.Д., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1992. – Т. 34, № 1. – С. 62.
29. Куличихин С.Г., Астахов П.А, Чернов Ю.П. Кожина В.А., Голубенкова Л.И., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1986. – Т. 28, № 10. – С.2115-2119.
30. Куличихин С.Г., Реутов А.С., Мирошникова И.И., Минаков В.Т., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1992. – Т.34, № 5. – С.57-63.
31. Zhang J.-Y., Windall G., Boyd I.W. //Applied Surface Science. – 2002. – V.186, №1-4. – P.568-572.
32. Masson F., Decker C., Jaworek T., Schwalm R. // Progress in Organic Coatings. – 2000. – V.39, №2-4. – P.115-126.
33. Scherzer T., Tauber A., Mehnert R. //Vibrational Spectroscopy. – 2002. – V.29, №1-2. – P.125-131.
34. Kim B.S., Inoue T. //Polymer. – 1995. – V.36, №10. – P.1985-1989.