

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

© 2011 г. А. Ю. Ярышева*, В. В. Полянская*, Е. Г. Рухля**, А. И. Дементьев*,
А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский педагогический государственный университет,
химический факультет
119021 Москва, Несвижский переулок, 3

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

119991 Москва, Воробьевы горы, 1

Поступила в редакцию 26.10.2010 г.

Исследовано деформирование пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в высоковязких полиэтиленгликоле (ПЭГ 600) и полипропиленгликоле (ППГ 3000). Установлено, что деформирование происходит по механизму классического крейзинга, сопровождается образованием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры и приводит к получению смесей с высоким содержанием вводимого компонента (до 52–57 вес. %). Исследована стабильность структуры полученных образцов, находящихся после вытяжки в свободном состоянии. Обнаружено пролонгированное выделение ПЭГ 600 из матрицы крейзованного ПЭТФ, интенсивность которого зависит от влажности окружающей среды.

ВВЕДЕНИЕ

Вытяжка аморфных стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах (ААС) происходит по механизму классического крейзинга [1–4] и осуществляется в локальных зонах деформации, называемых крейзами. Структура крейзов состоит из фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов, и пустот между ними, заполненных окружающей жидкостью. Механизм деформации и структура формирующихся крейзов зависят от адсорбционной активности и вязкости среды, в которой происходит вытяжка [5].

Особый интерес представляет использование в качестве ААС высоковязких нелетучих жидкостей, так как в этих условиях можно наблюдать кинетику миграции среды из объема пор, что дает представление о стабильности таких систем и структурных перестройках, происходящих со временем в крейзованной матрице [6, 7].

Крейзы состоят из пустот диаметром не более 20 нм, разделенных фибриллами ориентированного полимера того же размера, т.е. деформированный полимер представляет собой высокодисперсную коллоидную систему. Как показано в работах [1–4], при снятии напряжения происходят сворачивание фибрилл и их слипание. Структурная перестройка приводит к усадке полимера, и жидкость выдавливается из объема крейзов.

Ранее для полиэтилентерефталата (ПЭТФ), деформированного в высоковязких средах, таких как

этиленгликоль, водно-спиртовые растворы этиленгликоля и глицерина [6, 7], полиэтиленгликоль молекулярной массы 400 [8], было обнаружено пролонгированное выделение захваченной полимером жидкости в течение длительного времени (несколько лет). Подобное свойство системы, состоящей из “диспергированной” полимерной матрицы и высоковязкой адсорбционно-активной среды, находящейся в крейзах, может иметь практический интерес, так как на сегодняшний день существует потребность в материалах с контролируемым длительным выделением функциональных ингредиентов. Такие системы широко востребованы в медицине, косметологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Основной метод их получения в настоящее время – это капсулирование функциональных агентов в виде эмульсий, гелей и блоксополимеров, содержащих активный компонент [9–11].

Следует отметить, что эффект пролонгированного выделения жидкости из крейзованной матрицы наблюдался для вязких гигроскопичных веществ. В связи с этим представляет интерес исследовать вытяжку полимера и кинетику выделения для высоковязких однокомпонентных ААС различной природы, а также изучить влияние влажности среды, как фактора, который позволит контролировать этот процесс.

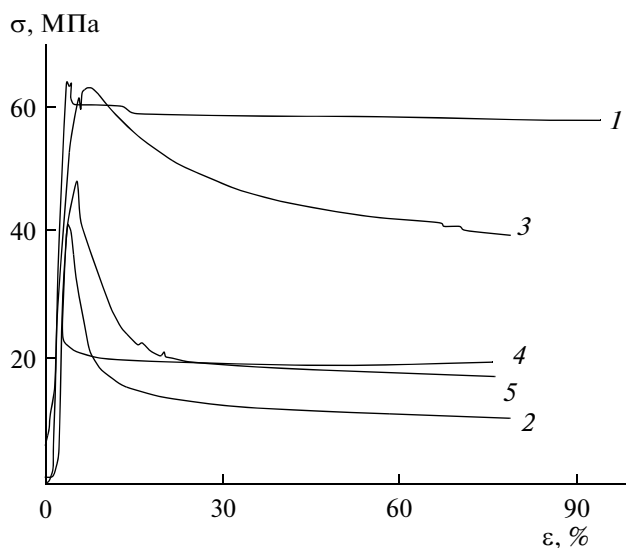


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ на воздухе (1), в ПЭГ 600 (2), ППГ 3000 (3, 5) и изопропаноле (4) при скорости деформации 2 (1–4) и 0.1 мм/мин (5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки аморфного стеклообразного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6.15×20 мм деформировали в среде полиэтиленгликоля молекулярной массы 600 (ПЭГ 600, Loba Chemie) и полипропиленгликоля молекулярной массы 3000 (ППГ 3000, Aldrich). После этого образцы освобождали из зажимов растягивающего устройства, удаляли остатки жидкости с поверхности пленок и взвешивали. Рассчитывали содержание жидкой фазы (олигомера) в пленке: $(m_t - m_0)/m_t$, где m_t – масса пленки с олигомером (ПЭГ 600 или ППГ 3000) сразу после вытяжки, m_0 – масса исходной пленки ПЭТФ. Стабильность смесей оценивали по количеству жидкой среды, содержащейся в деформированных образцах; определяли величину $(m_t^* - m_0)/m_0$, где m_t^* – масса пленки со средой в момент времени t после вытяжки.

Пористость деформированного полимера W рассчитывали по изменению геометрических размеров пленок и выражали как отношение приращения объема в процессе вытяжки ΔV к общему объему $V_0 + \Delta V$ деформированного образца $W = [\Delta V / (V_0 + \Delta V)] \times 100$ (%). Образцы выдерживали в эксикаторах с влажностью среды 0, 84 и 100%. Усадку образцов рассчитывали как отношение изменения линейных размеров пленок после усадки к изменению размеров в результате вытяжки $(l_d - l_{yc}) / (l_d - l_0)$, где l_0 – начальная длина образца, l_d – длина деформированного образца, l_{yc} – длина после усадки. Для всех измерений готовили не менее 6 образцов, средняя

ошибка измерения составила 1.5% для пористости и 3% для массы образцов. Все эксперименты проводили при комнатной температуре (22–25°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим особенности деформирования ПЭТФ в жидких олигомерах ПЭГ 600 и ППГ 3000. В отличие от типичных маловязких и легколетучих ААС, обычно используемых для крейзинга полимеров, эти вещества обладают значительно более высокой вязкостью. Так, вязкость типичных ААС (нижние члены гомологического ряда алифатических спиртов или углеводов) не превышает 10 сПз, в то время как вязкость ППГ 3000 составляет 630 сПз.

Адсорбционную активность жидкости и эффективность крейзинга принято оценивать на основании данных по механическому поведению полимеров и по изменению пористости деформированных образцов. На рис. 1 представлены динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ на воздухе (1), в ПЭГ 600 (2), ППГ 3000 (3) и в типичной ААС – изопропаноле (4) при скорости деформирования 2 мм/мин. Как видно из приведенных данных, динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ в ПЭГ и в изопропаноле близки. Следовательно, эффективность крейзинга ПЭТФ, оцениваемая по снижению напряжения вытяжки в среде относительно напряжения вытяжки на воздухе, можно считать одинаковой в ПЭГ 600 и в типичной низкомолекулярной среде.

В ППГ 3000 снижение напряжения вытяжки при скорости деформирования 2 мм/мин (рис. 1, кривая 3) происходит в меньшей степени, чем в ПЭГ 600 (рис. 1, кривая 2), что связано с его высокой вязкостью, которая создает транспортные ограничения для проникновения жидкости в вершину растущего крейза и затрудняет развитие пористой структуры. В отличие от ПЭГ 600 деформирование пленок ПЭТФ в ППГ 3000 при такой скорости растяжения осуществляется по смешанному механизму. При малой степени вытяжки в образце развивается шейка, т.е. вытяжка ПЭТФ происходит как на воздухе. Однако по мере растяжения напряжение в образце падает, развитие шейки прекращается, и дальнейшее деформирование происходит по механизму крейзинга с зарождением и развитием большого числа крейзов. В силу зависимости транспорта жидкой среды от ее вязкости, вытяжка в высоковязких средах характеризуется наличием критической скорости растяжения, при которой происходит изменение механизма деформации. Критическая скорость перехода от смешанного механизма к механизму крейзинга составила 0.1 мм/мин при деформировании ПЭТФ в ППГ 3000, причем вытяжка в этих условиях сопровождается значительным падением напряжения (рис. 1, кривая 5).

Следует отметить, что динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ в ПЭГ 600 и, что осо-

бенно заметно, в ППГ 3000 после достижения предела вынужденной эластичности (рис. 1, кривые 3, 5) снижаются более плавно, чем в изопропанол. Падение напряжения при растяжении ПЭТФ после предела вынужденной эластичности связано с прорастанием отдельных крейзов или их ансамбля через все поперечное сечение образца. Область стационарного развития деформации при постоянном напряжении достигается, когда все зародившиеся крейзы прорастут через поперечное сечение образца. В связи с этим выход динамометрической кривой растяжения на плато при крейзинге полимеров в ААС определяется скоростью роста крейзов. Эта величина в свою очередь зависит от уровня напряжения в локальной зоне деформации, т.е. в вершине развивающегося крейза (σ_N). При деформировании полимера с постоянной скоростью растяжения напряжение в вершине крейза обратно пропорционально числу зародившихся крейзов $\sigma_N = \sigma/N$ (где N – число крейзов, σ – напряжение вытяжки), фиксируемое на динамометрической кривой растяжения. Такое влияние числа крейзов на их скорость роста в литературе получило название эффекта множественности [12]. Скорость роста крейзов зависит также от скорости транспорта жидкости в вершину крейза и определяется ее вязкостью. Чем выше вязкость используемой ААС, тем меньше скорость роста крейзов. Деформирование ПЭТФ в ППГ 3000 и ПЭГ 600 сопровождается зарождением большого числа крейзов, и так как вязкость этих олигомеров значительно выше вязкости изопропанола, то на динамометрических кривых наблюдается более плавное снижение напряжения в олигомерах по сравнению с таковым в изопропиловом спирте.

Характерным признаком деформации полимера по механизму крейзинга является увеличение объема образца в процессе вытяжки за счет развития пористой структуры. На рис. 2 представлена зависимость пористости деформированных в разных средах пленок ПЭТФ от степени вытяжки. Кривая 1 отражает изменение теоретической пористости. Теоретическая пористость – это некая идеальная пористость, которая вычисляется в предположении, что вся деформация приводит к увеличению объема, т.е. длина образца, определяемая степенью вытяжки, увеличивается, в то время как ширина и толщина образца не изменяются. Таким образом, теоретическую пористость можно рассчитать как $W = [\varepsilon / (1 + \varepsilon)] \times 100$ (%), где $\varepsilon = \Delta l / l_0$ – степень деформации. Понятие теоретической пористости вводится для того, чтобы оценить, с одной стороны, то, насколько реальная деформация полимера отличается от идеальной, которая происходила бы в образце без коллапса структуры, а с другой, стабилизирующее влияние среды на процесс деформации.

Действительно, реально измеряемая по геометрическим размерам пленки пористость в области деформаций более 100% оказывается ниже теоретической. На рис. 2. (кривые 2 и 3) представлены зави-

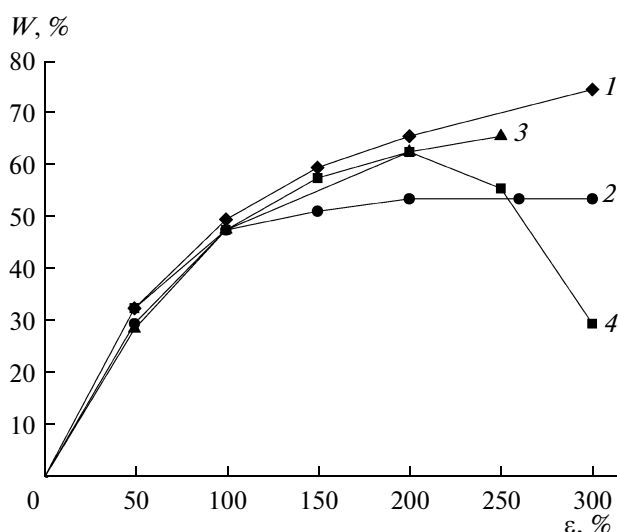


Рис. 2. Зависимости пористости от степени вытяжки пленок ПЭТФ: теоретически вычисленная (1) и экспериментально определенная в среде ПЭГ 600 (2), ППГ 3000 (3) и в водно-этанольном растворе (объемное соотношение 1 : 7) (4).

симости пористости от степени вытяжки для образцов, деформированных в высоковязких ПЭГ 600 и ППГ 3000. Аналогичная зависимость для пленок ПЭТФ, деформированных в типичной ААС – водно-этанольном растворе, носит ярко выраженный экстремальный характер с максимумом при вытяжке на 200% (кривая 4). Уменьшение пористости при больших степенях деформации объясняется тем, что по мере увеличения степени вытяжки фибриллы, соединяющие противоположные стенки крейзов, приводят к увеличению подвижности и гибкости как в результате увеличения их длины, так и вследствие уменьшения ограничений, вносимых блочным неориентированным полимером. Выдерживание образцов в изометрических условиях предотвращает продольную усадку фибриллизованного полимера в крейзах, но не исключает возможности слипания фибрилл друг с другом, что, в свою очередь, приводит к коллапсу структуры крейзов и уменьшению пористости полимера. Отсутствие резкого падения пористости при больших величинах деформации пленок ПЭТФ в ПЭГ 600 и ППГ 3000 по сравнению с маловязким водно-этанольным раствором, очевидно, связано с замедлением структурных перестроек в крейзах, которым препятствует высокая вязкость среды. Таким образом, ПЭГ и ППГ оказывают стабилизирующее влияние на пористую структуру деформируемого ПЭТФ.

На рис. 3 представлены данные по содержанию ПЭГ 600 в матрице крейзованного ПЭТФ в зависимости от степени вытяжки. Измерения пористости пленок (рис. 2) проводили в изометрических условиях, а содержание олигомера определяли для пленок, находящихся в свободном состоянии, когда

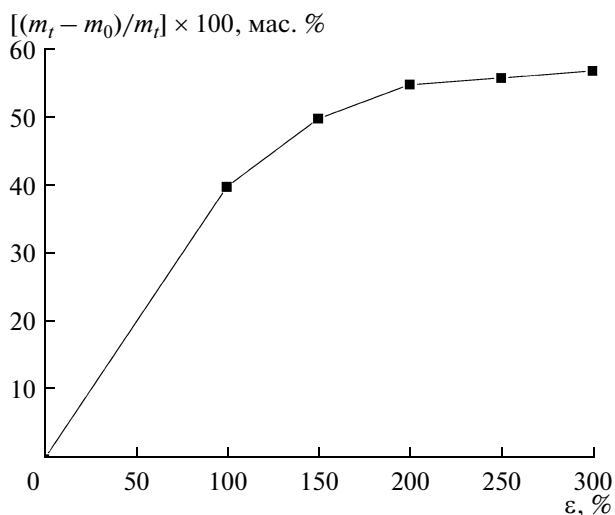


Рис. 3. Изменение количества ПЭГ 600 в матрице ПЭТФ в зависимости от степени вытяжки.

начинается усадка образца в результате релаксации напряжения. В связи с этим было бы неверным сравнивать их по абсолютным значениям. Тем не менее, очевидно, что кривые, характеризующие зависимость пористости ПЭТФ в ПЭГ 600 (рис. 2, кривая 2) и содержания ПЭГ 600 в ПЭТФ (рис. 3) от степени вытяжки, имеют одинаковый характер. С увеличением степени вытяжки возрастает доля полимера, перешедшего в крейзы, соответственно, возрастает пористость и количество жидкости, заполняющей образовавшиеся поры.

С помощью сканирующей электронной микроскопии была исследована структура сколов пленок

в направлении перпендикулярном их толщине и параллельном оси вытяжки. Типичная микрофотография ПЭТФ, деформированного в водно-этанольном растворе и высушенного в изометрических условиях, представлена на рис. 4а. Как известно [1–4], полное удаление жидкой среды даже в изометрических условиях, предотвращающих продольную усадку деформированных образцов, сопровождается значительными изменениями в фибриллярно-пористой структуре полимера. Вследствие слипания фибрилл можно наблюдать образование крупных тяжей, соединяющих противоположные стенки крейзов, и пустот между ними (до 1 мкм), размеры которых на несколько порядков превышают диаметры пор и фибрилл, характерные для нативной структуры крейзов и составляющие величину до 20 нм [1–4].

Использование в качестве ААС высоковязких нелетучих жидкостей, например, ПЭГ 600 (рис. 4б), позволяет наблюдать структуру деформированного полимера без удаления среды. Так как сканирование образцов происходит в условиях глубокого вакуума, на представленной микрофотографии можно наблюдать выделение жидкого ПЭГ на поверхность скола в местах расположения крейзов. Видно, что структура поверхностного слоя пленок отличается от их внутренней структуры. Капли выделенного ПЭГ видны в объеме полимерной пленки, но их практически нет на ее поверхности. Значит, и в высоковязкой среде происходит уже известная для ПЭТФ, деформированного в типичных ААС [13], коагуляция фибриллярно-пористой структуры на поверхности с образованием тонкого более плотного слоя, изолирующего внутренние поры от окружающего пространства. Этот слой не является монокристаллическим, так как для образцов ПЭТФ, деформиро-

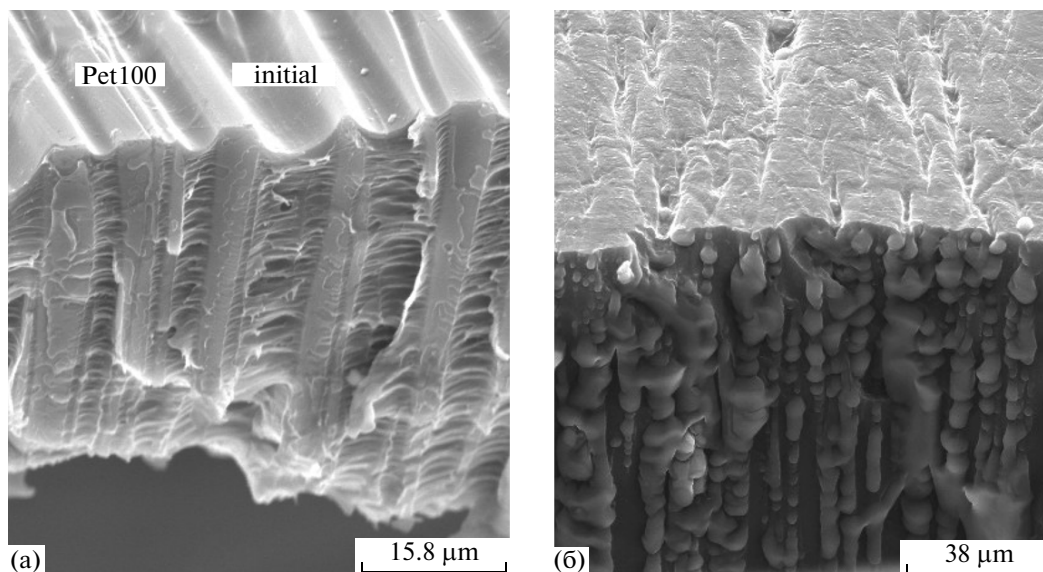


Рис. 4. Микрофотографии сколов пленок ПЭТФ, деформированных на 100% в водно-этанольном растворе (объемное соотношение 7 : 1) (а) и в среде ПЭГ 600 (б).

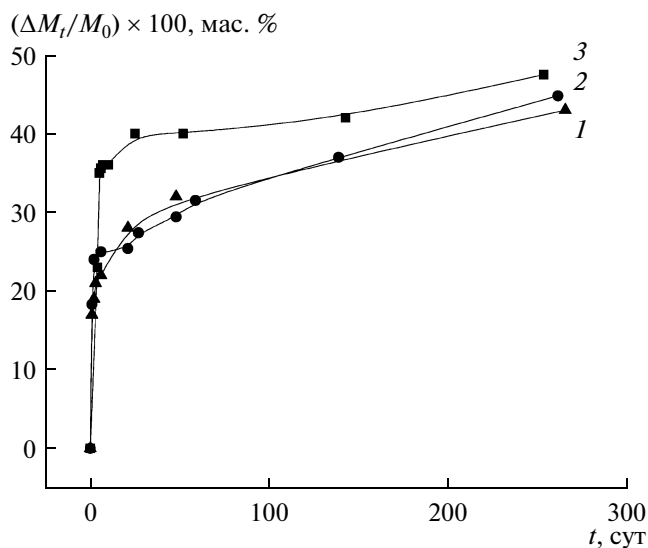


Рис. 5. Кинетика выделения ПЭГ 600 из образцов ПЭТФ, деформированных до степени вытяжки 100 (1), 200 (2) и 300% (3).

ванных в ПЭГ 600, наблюдается пролонгированное выделение захваченной в процессе крейзинга жидкой среды.

Стабильность полимер-олигомерных смесей можно оценить по изменению массы деформированных образцов во времени. После освобождения образцов из зажимов растягивающего устройства их оставляли на воздухе в условиях комнатной влажности (около 30%) и протирали перед каждым взвешиванием, чтобы удалить выделившийся на поверхность ПЭГ. Для того чтобы оценить влияние степени вытяжки на миграцию высоковязкой среды из полимерной матрицы, количество ПЭГ, выделившееся из образцов за определенное время, относили к количеству ПЭГ, захваченному в процессе вытяжки и измеренному в начальный момент времени, $\Delta M_t/M_0$. Как видно из данных, представленных на рис. 5, кривые состоят из двух участков. Можно наблюдать резкое увеличение количества выделившегося ПЭГ 600 в течение первых дней, но в дальнейшем происходит замедление этого процесса, и следующий участок кривых носит пологий характер, соответствующий очень медленному выделению олигомера.

В первые дни выделение ПЭГ 600 происходит более интенсивно для ПЭТФ, деформированного на 300%. Однако с течением времени интенсивность выделения олигомера из структуры крейзов снижается, и относительное количество выделившегося ПЭГ мало зависит от степени вытяжки. Следует отметить, что такой же характер пролонгированного выделения среды из крейзованной мат-

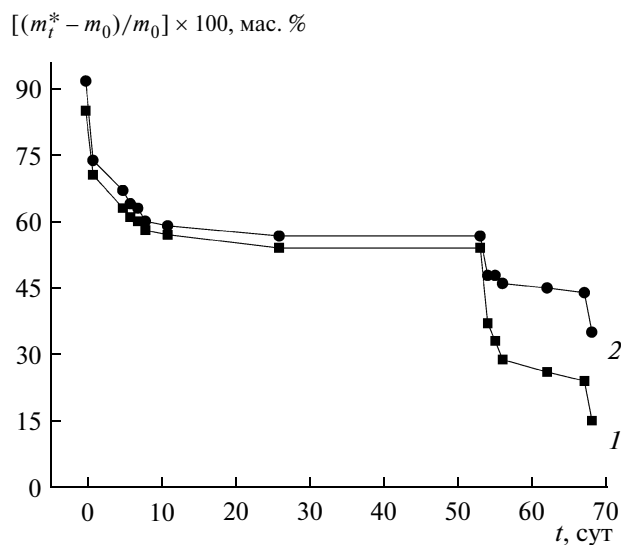


Рис. 6. Изменение во времени относительного содержания ПЭГ 600 в образцах ПЭТФ (степень вытяжки 100%) при перемещении их из условий 30%-ной влажности в среду с 100%-ной (1) и 84%-ной влажностью (2).

рицы ПЭТФ наблюдали и для других высоковязких, гигроскопичных жидкостей [6–8].

Поскольку, как уже упоминалось ранее, пролонгированное выделение олигомеров из ПЭТФ может иметь практическое применение, возникает вопрос, какие факторы могут влиять на этот процесс. Полиэтиленгликоль является очень гигроскопичным соединением (за 7 сут ПЭГ 600 поглощает до 200% воды по отношению к своей массе в условиях 100%-ной влажности), поэтому в работе исследовали стабильность полученной системы в зависимости от влажности окружающей среды. На рис. 6 представлена кривая, характеризующая содержание ПЭГ в ПЭТФ по отношению к массе исходной пленки $(m_t^* - m_0)/m_0$. Видно, что плавно снижающаяся со временем кривая резко падает, когда образцы, до этого находившиеся в комнатных условиях с влажностью 30–32%, помещаются в эксикаторы с влажностью 84 и 100%. Это падение заметно уже в течение суток и тем больше по величине, чем выше влажность среды.

Когда образцы высушивали в комнатных условиях, содержание жидкого компонента в них становилось еще меньше (“сухим” образцам соответствует заключительный участок кривых 1, 2 на рис. 6), т.е. абсорбированная полиэтиленгликолем вода тоже вносит вклад в измеряемую массу образцов, и реальные потери олигомера при повышенной влажности оказываются еще выше. Полностью олигомер из крейзованной матрицы не удастся удалить. Даже при выдерживании при 100%-ной влажности

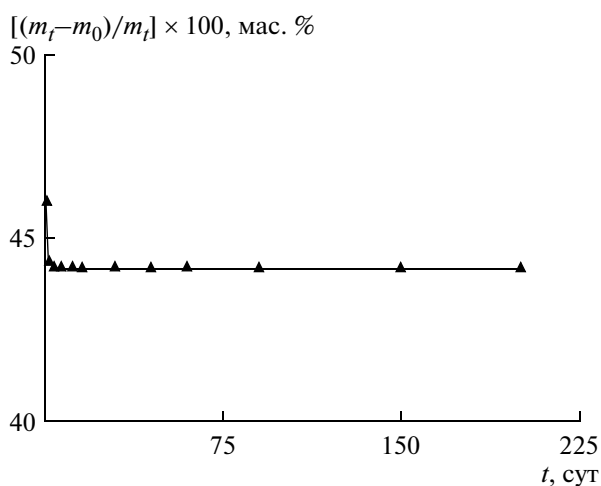


Рис. 7. Выделение ППГ 3000 из образца ПЭТФ, деформированного на 100%, в условиях комнатной влажности (30–32%).

в течение трех месяцев содержание ПЭГ 600 в образцах составляло около 6%.

К сожалению, пористость усевших образцов определить экспериментально невозможно из-за неравномерной толщины пленок после усадки. Объяснить полученные результаты можно, сопоставив их с известными литературными данными о влиянии вязкости и поверхностной активности среды на стабильность фибриллярно-пористой структуры [1–3]. С увеличением влажности возрастает количество воды, абсорбированной ПЭГ. Это приводит к уменьшению вязкости среды, находящейся в крейзованной матрице, поскольку вязкость воды намного ниже вязкости ПЭГ (вязкость ПЭГ 600–135 сПз, вязкость воды – 1 сПз). Можно полагать, что увеличение содержания воды в ПЭГ также снижает адсорбционную активность среды, поскольку по сравнению с ПЭГ вода не смачивает ПЭТФ и является для него плохим крейзующим агентом [14]. Оба эти фактора, уменьшение вязкости и снижение адсорбционной активности среды, влияют на стабильность деформированных образцов. Коагуляционные процессы в структуре крейзов протекают быстрее и эффективнее, что приводит к более интенсивному выдавливанию жидкой среды.

В связи с тем, что ППГ 3000 имеет другую химическую природу и, в отличие от ПЭГ 600, мало гигроскопичен (ППГ способен сорбировать не более 2–3% воды в условиях 100%-ной влажности), возникает вопрос, какова стабильность пленок ПЭТФ, деформированных в ППГ 3000 и находящихся после вытяжки в свободном состоянии в условиях разной влажности?

В условиях комнатной влажности лишь на начальном участке кривой, характеризующей содержание ППГ в пленках ПЭТФ (в первые несколько дней), происходит усадка и наблюдается незначительное выделение жидкости (не более нескольких процентов). В дальнейшем образец сохраняет постоянную массу, т.е. полученная система является стабильной (рис. 7).

Можно было предположить, что стабильность структуры крейзов связана только с более высокой вязкостью ППГ 3000 по сравнению с ПЭГ 600. Однако такие же потери жидкой фазы были получены и в работе [8] для ПЭТФ, деформированного в ППГ 400, вязкость которого ниже. Так, для ПЭГ 400 [8] и ПЭГ 600 выделение олигомера в первые сутки составило 12–15%, в то время как для ППГ 400 [8] и ППГ 3000 эта величина не более 3–5%. В связи с этим можно считать, что большая стабильность структуры крейзов для ПЭТФ, деформированного в ППГ разной молекулярной массой, связана не только с их высокой вязкостью, но и со способностью более эффективно снижать свободную энергию полимера по сравнению с ПЭГ.

Однако, несмотря на большую стабильность структуры и отсутствие эффекта пролонгированного выделения жидкого компонента для ПЭТФ, деформированного в ППГ, изменение влажности также оказывает влияние на эту систему. Кондиционирование пленок ПЭТФ с ППГ 3000 в условиях 100%-ной влажности показало, что из ранее стабильной системы в течение 7–10 дней происходит выделение жидкой фазы в количестве 8–9%. В дальнейшем масса образцов в течение двух месяцев измерений не изменяется, т.е. система вновь приходит к равновесию.

Итак, в работе установлено, что деформирование ПЭТФ в среде высоковязких ПЭГ 600 и ППГ 3000 осуществляется по механизму классического крейзинга. В отличие от типичных ААС в этих средах высокие значения пористости могут быть достигнуты и в области больших степеней вытяжки. Смеси ПЭТФ с ППГ характеризуются большей стабильностью состава во времени по сравнению со смесями ПЭТФ с ПЭГ. Исследовано выделение жидкой среды из образовавшейся структуры в зависимости от степени вытяжки и влажности окружающей среды. Показано, что изменение этих параметров позволяет регулировать интенсивность выделения олигомеров из крейзованного ПЭТФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00430а) и Госконтрактов № П1484 и № 02.740.11.0143.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. *Kramer E.J.* // *Adv. Polym. Sci.* 1983. V. 52–53. P. 2.
3. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. *Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1993. Т. 35. С. 813.
5. *Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. С. 978.
6. *Волынский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. С. 85.
7. *Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. С. 1699.
8. *Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 49. С. 920.
9. *Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S.* // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2006. V. 41. P. 1.
10. *Allen C., Maysinger D., Eisenberg A.* // *Colloids Surf. B.* 1999. V. 16. P. 3.
11. *Kwon G.S., Okano T.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* 1996. V. 21. P. 107.
12. *Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1982. Т. 24. С. 2357.
13. *Волынский А.Л., Бекман И.Н., Шелехин А.Б., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. С. 1731.
14. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. С. 937.