

Как визуализировать процесс деформации полимеров?

А.Л.Волынский

С толь распространенное в роли качественной характеристики слово «деформация» в физике становится строго определенным количественным термином — это изменение размеров твердого тела под действием приложенной нагрузки. Саму деформацию оценить очень просто: надо измерить размеры твердого тела до и после приложения нагрузки. Однако с точки зрения ученого, изучающего механизм данного явления, картина будет неполной. Такому ученому необходимо разобраться, какие изменения происходят в твердом теле при его деформации. Для решения разнообразных прикладных задач химики-технологи синтезируют все новые и новые полимеры, вещества, непревзойденные по своей пластичности. Но чтобы создавать на их основе новые материалы с полезными свойствами, нужно знать механизм деформации. А что, собственно, мы понимаем под этим механизмом?

Метаморфозы в полимерах

Для ответа на этот вопрос кратко напомним основные представления о механических свойствах и строении полимеров. Полимеры — это твердые тела, построенные из цепных макро-



Александр Львович Волынский, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова, член-корреспондент РАН. Область научных интересов — структура и механика полимеров.

молекул. Другими словами, молекулы полимеров представляют собой длинные цепочки, в которых отдельные группы (звенья) соединены таким образом, что образуются ниточки, хаотически перепутанные в твердом теле друг с другом (рис.1,*а*). Такое строение полимерных молекул придает им уникальное свойство — *гибкость*, т.е. способность изменять в широком диапазоне свою форму под действием внешнего напряжения или теплового движения. Все фундаментальные свойства полимеров, и в первую очередь механические, обусловлены именно цепным строением их молекул и связанной с ним гибкостью. Главное достоинство, которым не могут похвастаться никакие другие твердые тела, — возможность больших обратимых деформаций. Подобные деформации нам хорошо известны и могут быть

легко продемонстрированы. Растянем в пальцах обычную резинку — ее длина может превысить исходные размеры в десятки и даже сотни раз (рис.1,*б*). Но этого мало: если мы отпустим растянутую резинку, она мгновенно сократится до первоначального состояния (причем может больно ударить нас по пальцам). Именно способность восстанавливать свои размеры после многократного растяжения и называют большой обратимой деформацией. Схематически ее механизм иллюстрирует рис.1: при деформации полимера хаотически перепутанные макромолекулы (рис.1,*а*) вытягиваются, ориентируются, выстраиваются вдоль оси приложенного напряжения (рис.1,*б*), а после снятия нагрузки под действием теплового движения самопроизвольно возвращаются к исходной форме.

Отметим, что большая обратимая деформация является однородной, т.е. она развивается одновременно во всем объеме деформируемого полимера. Мы не будем здесь анализировать причины такого самопроизвольного, однородного сокращения растянутой резины, поскольку движущие силы этого удивительного процесса давно и исчерпывающим образом отражены в литературе [1]. Важно подчеркнуть, что способность сокращаться после многократного растяжения характерна для полимеров лишь в определенном температурном интервале. В этом температурном интервале они находятся в особом состоянии, которое называется *высокоэластическим*, или *каучукоподобным*.

Если же мы будем понижать температуру деформирования полимера, то неизбежно достигнем некоторой температуры, когда механические свойства полимера резко изменяются. Эту температуру называют температурой стеклования (T_c), а состояние, в котором оказывается полимер, охлажденный ниже T_c , — *стеклообразным* состоянием. Конечно, и здесь полимер сохраняет свое цепное строение и комплекс уникальных свойств, в том числе механических. Ниже T_c в полимере «замораживается» крупномасштабное молекулярное движение, определенного вида молекулярная подвижность, ответственная за реализацию больших обратимых деформаций, поэтому он не может самопроизвольно изменять форму своих макромолекул. На практике это означает, что мы можем растянуть полимер, как и ранее, во много раз, но сократиться обратно при температуре растяжения он не сможет — размеры растянутого стеклообразного полимера не восстановятся после снятия нагрузки.

Деформация полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, сопровождается возникновением и развитием в нем так называемой шейки — резко-

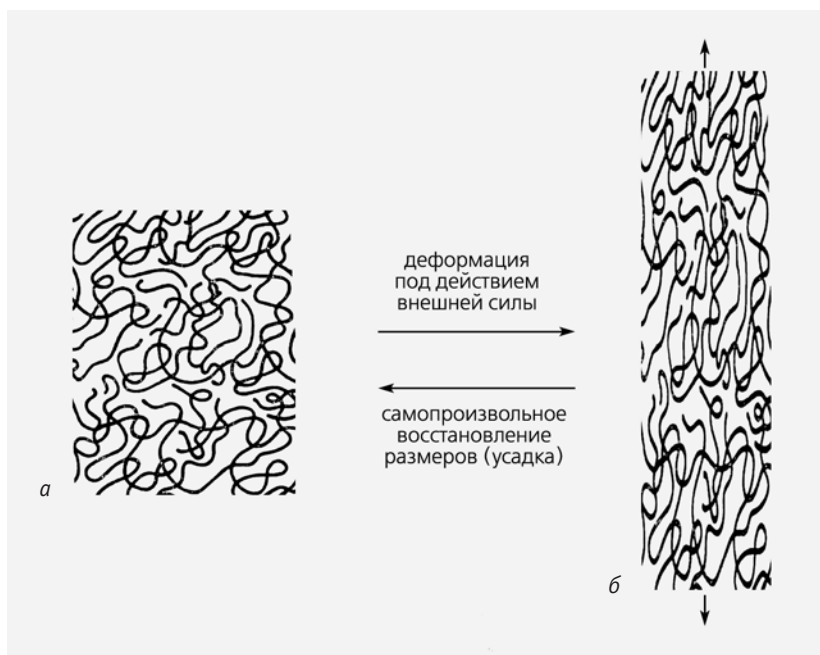


Рис.1. Схематическое изображение молекулярной структуры аморфного полимера до (а) и после деформации растяжения (б).

го сужения (рис.2). В этом случае в полимере сосуществуют две части: исходная блочная, в которой макромолекулы хаотически перепутаны, и ориентированная — материал шейки, где макромолекулы взаимно ориентированы. Как видим, деформация стеклообразного по-

лимера, в отличие от деформации высокоэластического, рассмотренной выше, оказывается неоднородной. По мере деформации материал блочной неориентированной части непрерывно «перетекает» в «вещество» шейки до тех пор, пока весь полимер не перейдет в ориен-

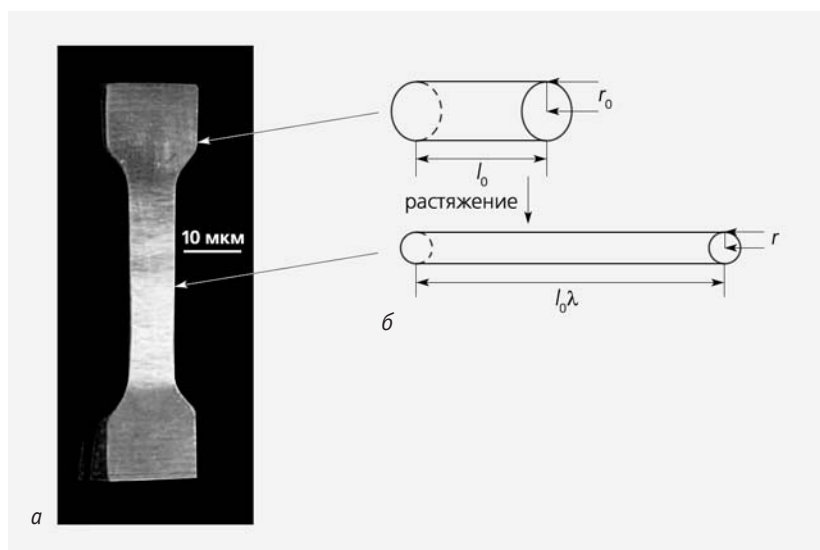


Рис.2. Внешний вид участка синтетического полимерного волокна, деформированного с образованием шейки (а), и схема, позволяющая оценить изменение площади поверхности полимера при его деформации (б).

тированное состояние. Важно отметить, что образовавшаяся шейка остается устойчивой и сохраняет свои размеры только в «пределах» стеклообразного состояния. Если полимер, перешедший в шейку, нагреть до его температуры стеклования (т.е. придать ему необходимую молекулярную подвижность), он восстановит свои размеры в полном соответствии с механическим поведением каучукоподобного полимера (рис.1).

Итак, деформация растяжения в случае полимера — это не просто изменение его геометрических размеров, которое очень легко оценить с помощью линейки или как-то иначе. Это коленная перестройка внутренней структуры, приводящая к значительным изменениям в свойствах. Следовательно, кроме измерения геометрических размеров для описания деформации здесь необходимы структурные исследования, помогающие понять механизм явлений, сопровождающих этот процесс.

Из недр наружу и обратно

Выше приведены очень важные и хорошо известные примеры, отражающие особенности структурно-механического поведения полимеров. Однако существует еще один аспект данной проблемы, который до настоящего времени не рассматривался и не учитывался. Любая деформация твердого тела, и полимера в частности, сопровождается изменением не только геометрических размеров, но и площади его поверхности. В то время как объем деформируемого полимера может оставаться постоянным [1], площадь его поверхности изменяется всегда. Рисунок 2, где представлена фотография участка образца полимерного волокна, частично перешедшего в шейку в результате его растяжения, наглядно иллюстрирует это положение. Из рис.2,а следует, что диаметр сформованного волок-

на до его ориентационного вытягивания составлял примерно 15 мкм (верхняя и нижняя часть волокна), а после вытягивания диаметр шейки уменьшился примерно до 8 мкм (средняя часть — участок шейки). Элементарным путем можно рассчитать (рис.2,б): поверхность фрагмента волокна длиной 1 см до его вытяжки (радиус берем из верхней части рис.2,а) составляет $47.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, а после деформации с учетом изменения радиуса волокна (средняя часть рис.2,а), — уже $100.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Это означает, что ориентационное вытягивание волокна увеличивает его поверхность более чем в 2 раза. Очевидно, увеличение площади поверхности осуществляется путем перехода части материала из объема наружу. Такого рода полимерный транспорт не был до настоящего времени экспериментально обнаружен и охарактеризован.

Процессы развития, увеличения площади межфазной поверхности, а также ее уменьшения (залечивания) [2] имеют место при любых воздействиях на полимерные системы. Несмотря на очевидные успехи в области установления механизма деформации полимеров, этот аспект проблемы пока остается практически неисследованным. П.А.Рибиндер первым обратил внимание на то, что деформация твердого тела — по сути поверхностное явление (т.е. процессы деформации и разрушения твердых тел сопровождаются изменением их межфазной поверхности). Воздействуя на деформируемые твердые тела поверхностно-активными веществами, он смог поразительным образом повлиять на такие важнейшие их деформационно-прочностные характеристики, как прочность и разрывная деформация [3]. Эффект Рибиндера имеет общий характер и был реализован в полимерах в том числе [4]. Однако сам процесс изменения площади поверхности деформируемого полимера до настоящего времени исследовать не удавалось.

Получению достоверной информации о механизме массопереноса (и связанного с ним изменения межфазной поверхности) при деформации полимеров препятствует главным образом отсутствие надежного экспериментального метода, поскольку задача очень сложна. Действительно, из рис.2,а следует, что до и после ориентационного вытягивания полимерное волокно имеет гладкую цилиндрическую форму, и сказать что-либо о массопереносе в объеме полимера на основании такого наблюдения совершенно невозможно. Поэтому разработка информативных и по возможности прямых методов исследования указанных процессов весьма актуальна.

Для визуализации структурных перестроек, сопровождающих большие деформации полимеров, на химическом факультете МГУ им.М.В.Ломоносова была предложена следующая простая, но весьма эффективная методика [5]. Перед деформацией (усадкой)* на поверхность полимера наносят тонкое (толщиной в несколько нанометров) металлическое покрытие. При последующей деформации (усадке) указанное покрытие будет реагировать на изменение площади поверхности полимера, с которой оно прочно связано. В результате этого в поверхностном слое реализуется особый вид структурообразования, обусловленный массопереносом полимера из поверхности в объем или наоборот.

Возникающий при этом микрорельеф может быть зафиксирован и охарактеризован прямым микроскопическим методом. Рисунок 3 демонстрирует микрофотографии образцов нескольких аморфных полимеров, на поверхность которых нанесли тонкое металлическое покрытие, после чего их подверга-

* Деформацией называется изменение размеров полимера под действием внешней нагрузки, а усадкой — то же под действием внутренних напряжений, например при отжиге.

ли растяжению при температуре выше их температуры стеклования. Видно, что в результате простого растяжения полимера-подложки покрытие на его поверхности распадается на множество упорядоченно расположенных островов примерно одинакового размера (светлые полосы на микрофотографиях). Одновременно каждый такой фрагмент приобретает очень регулярный волнистый микрорельеф. Поражают регулярность самопроизвольно возникающего рельефа и его строгая ориентация относительно оси растяжения: углубления и вершины всегда ориентированы строго вдоль (параллельно) оси растяжения, которая обозначена стрелкой на микрофотографиях. Оба явления (регулярная фрагментация покрытий и образование регулярного микрорельефа) были подробно изучены.

Было показано, что фрагментация покрытий обусловлена деформацией растяжения на поверхности полимера, а одновременно возникающий микрорельеф образуется благодаря деформации их одноосного сжатия [5]. Другими словами, простое наблюдение структур, которые возникают на поверхности полимера с тонким покрытием, дает возможность оценить направление сжимающих и растягивающих напряжений.

Кроме направления действующих в полимере напряжений данные рис.3 дают представление об изменениях площади поверхности деформируемого полимера. Действительно, трещины в покрытии обнажают участки полимера, который находился до деформации в его объеме и переместился на поверхность в результате увеличения общей поверхности полимера при его деформации — на них покрытия «не хватает». С другой стороны, образование складчатого рельефа в пределах островков связано с деформацией сжатия покрытия на поверхности деформируемого

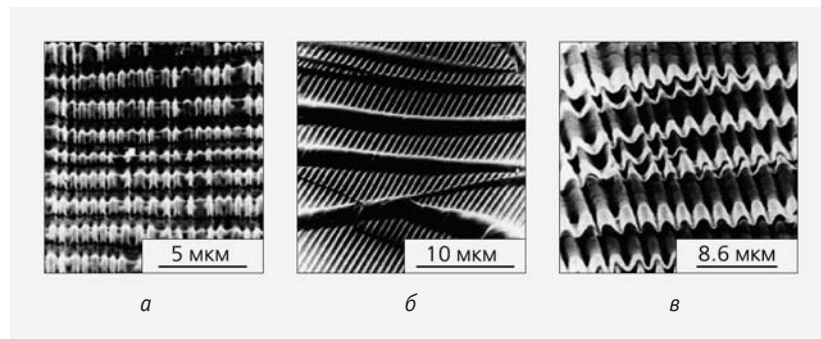


Рис.3. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с тонким (10 нм) кварцевым покрытием после растяжения на 100% при температуре 90°C (а), натурального каучука с тонким (10 нм) угольным покрытием после растяжения на 100% при комнатной температуре (б) и ПЭТФ с тонким (10 нм) золотым покрытием после растяжения на 100% при температуре 90°C (в).

полимера. Это сжатие возникает в том случае, если полимер, прочно связанный с покрытием, уменьшает площадь своей поверхности в процессе деформации. Покрытие же не может «последовать» за поверхностным слоем полимера в его объем — вместо этого оно сжимается на поверхности, теряет устойчивость и приобретает регулярный волнистый микрорельеф по механизму, описанному ранее [5].

Итак, структура полимера сложным образом реагирует на одноосное растяжение. Такая деформация сопровождается миграцией материала как из объема на поверхность, так и с поверхности в его объем. Предложенная в [5] методика позволяет выявить указанные процессы, поскольку отсутствие покрытия при деформировании полимера никакого рельефообразования не происходит. Об этом прямо свидетельствует такой эксперимент. На поверхность полимера, как и ранее, наносили металлическое покрытие методом термического распыления в вакууме, но часть полимерного образца закрывали непроницаемым для напыляемого металла экраном. После этого полимер подвергали деформации растяжения. Участок полимера вблизи границы, где металл был экранирован, изоб-

ражен на рис.4. Граница не является резкой: толщина нанесенного слоя сходит на нет постепенно. Хорошо видно, что в покрытии имеет место описанное выше структурообразование, связанное с его фрагментацией и формированием регулярного

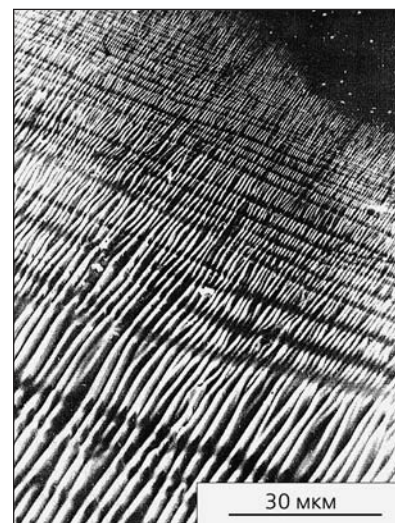


Рис.4. Электронная микрофотография поверхности образца ПЭТФ-пленки, на поверхность которой был нанесен тонкий (10 нм) слой меди методом термического испарения в вакууме. После напыления образец был растянут на 100% при 90°C. Часть образца была закрыта непроницаемым для напыляемого металла экраном. На рисунке представлена граница между металлическим покрытием и чистым полимером (в верхнем правом углу).

микрорельефа. По мере того, как покрытие делается все более тонким, и период микрорельефа, и размер фрагментов разрушенного покрытия уменьшаются в полном соответствии с развитыми ранее представлениями [5]. В правый верхний угол снимка попала часть образца, которая не имеет покрытия: она не имеет и рельефа, оставаясь гладкой. Это означает, что диффузия полимера из поверхности в объем и обратно при деформировании полимера не сопровождается каким-либо рельефообразованием, а поэтому микроскопическое исследование полимера до и после его растяжения ничего не дает нам с точки зрения установления механизма деформации. Данные рис.4 демонстрируют эффективность разработанной методики визуализации структурных перестроек деформируемого полимера и позволяют получить новую информацию о внутренних процессах массопереноса полимера при его деформации. Важно отметить, что пока такого рода информацию получить другим образом невозможно.

Учтенная миграция

Продemonстрируем теперь эффективность разработанной методики для решения реальной проблемы — установления механизма обратимой деформации аморфного полимера. Рассмотрим данные по восстановлению размеров деформированного стеклообразного полимера при его нагревании, который может восстановить свои размеры при нагревании лишь по достижении T_c . Такое термомеханическое поведение обычно называют термостимулируемой усадкой деформированного полимера.

Оказывается, если полимер был деформирован при температуре выше T_c (рис.5, кривая 2), а затем охлажден в деформированном состоянии, то при последующем отжиге он приходит к исходным размерам в области

T_c , обозначенной вертикальной штриховой линией. Здесь все понятно. Как только мы реализовали в полимере крупномасштабную молекулярную подвижность (достигли T_c), макромолекулы получают возможность принять равновесные свернутые конформации и полимер восстанавливает свои исходные размеры.

В то же время полимер, деформированный при комнатной температуре, при нагреве (рис.5, кривая 1) восстанавливает свои размеры практически полностью в области ниже T_c , т.е. в пределах стеклообразного состояния. А ведь в этом температурном интервале, как было отмечено выше, крупномасштабное молекулярное движение, ответственное за изменение размеров тела, «заморожено». Хотя это удивительное деформационно-прочностное поведение деформированных полимерных стекол — их общее свойство,

оно до сих пор не получило исчерпывающего объяснения.

Попытаемся использовать описанную выше методику визуализации структурных перестроек для выяснения механизма термостимулируемой усадки стеклообразных полимеров. Для того чтобы упростить картину и визуализировать транспорт полимера в направлении только с его поверхности в объем, несколько изменим методику «приготовления» образцов для исследования. Мы будем растягивать полимер в плоскости таким образом, как это представлено на рис.6. Для этого образец, имеющий форму таблетки, будем раздавливать под прессом. В результате таблетка расплющится, и площадь образца, примыкающая к поверхности пресса, возрастет. На эту увеличенную поверхность мы и нанесем покрытие. При восстановлении исходных размеров (усадке) эта поверхность, очевидно,

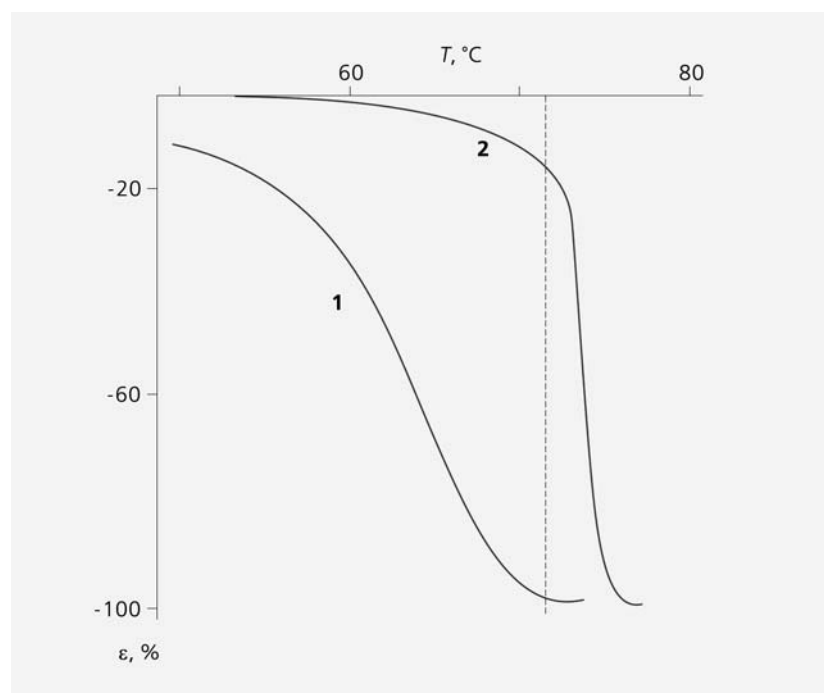


Рис.5. Восстановление исходных размеров при отжиге образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия, при комнатной температуре (1) и 100°C (2). Показано относительное изменение диаметра ϵ . Нулевая точка отвечает деформированному состоянию, а в точке $\epsilon = -100\%$ образец полностью восстанавливает свои размеры, которые имел до деформации. Пунктирной линией обозначена T_c ПЭТФ.

будет уменьшаться, и мы с помощью нанесенного покрытия получим информацию о массопереносе полимера только с его поверхности в объем.

На рис.7,*а,б* представлены результаты исследования структуры, возникающей при отжиге двух образцов одного и того же полимера, на поверхность которых наносили тонкое металлическое покрытие. Единственное различие между образцами *а* и *б* заключается в том, что один из них (*а*) был предварительно деформирован при температуре выше T_c (100°C), а другой (*б*) при более низкой — комнатной. Необходимо отметить, что при усадке в процессе отжига в отсутствие покрытия поверхность обоих деформированных образцов остается гладкой на всех ее этапах независимо от температуры предварительной деформации и температуры отжига.

Усадка полимера, деформированного выше T_c (рис.7,*а*), придает платиновому покрытию регулярный и ярко выраженный микрорельеф в виде хаотически ориентированных складок диаметром 6 мкм. Причины возникновения такого микрорельефа подробно описаны в книге [5], здесь же лишь подчеркнем однородность его распределения по всей поверхности образца, что говорит об общей однородности действующего на покрытие напряжения. Другими словами, появление регулярного микрорельефа, который покрывает всю поверхность полимера, свидетельствует об однородности деформации, ответственной за изменение размеров (усадки).

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку образца, деформированного ниже температуры стеклования. В этом случае термостимулируемая усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками (рис.7,*б*). Хорошо видно, что поверхность образца полностью покрывается

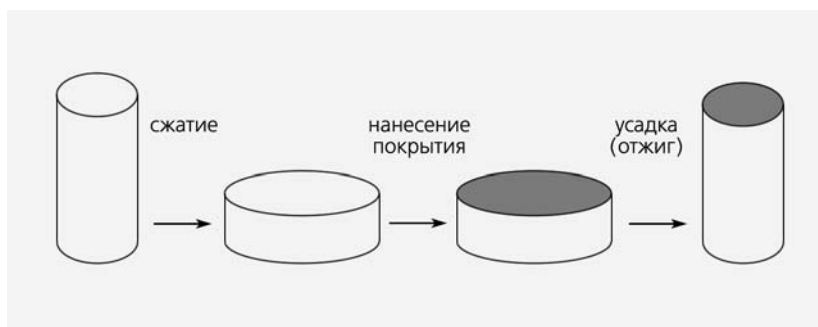


Рис.6. Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулируемой усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия (плоскостного растяжения).

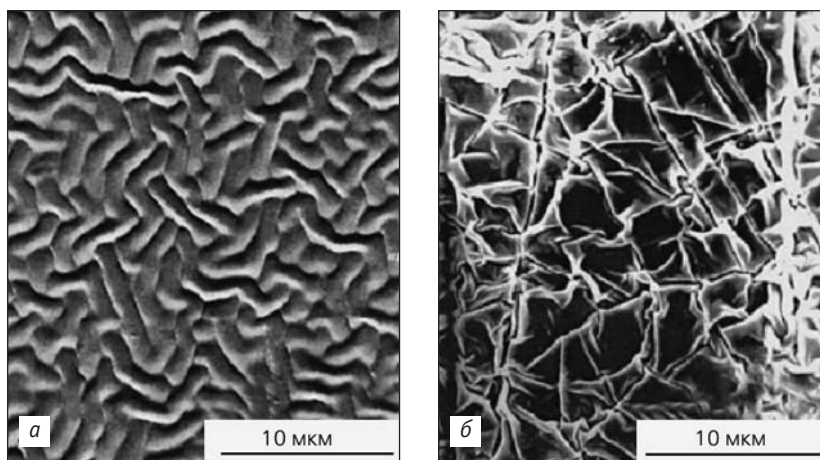


Рис.7. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия при 100°C (*а*) и при комнатной температуре (*б*). После деформации на поверхность образцов были нанесены тонкие (10 нм) слои платины, и структуры были подвергнуты отжигу при 105°C.

прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю поверхность образца и друг друга. Их поперечные размеры неодинаковы: имеется весьма широкий разброс по ширине.

Данные атомно-силовой микроскопии (рис.8,*а*) показывают, что полосы суть углубления различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают и все сечение деформированного полимера. Очевидно, указанные полосы — это прямолинейные каналы (рис.8,*б*), в которых полимер втягивается из поверхности в объем в процессе отжига.

Условия эксперимента таковы, что в обоих случаях (выше и ниже T_c) в результате плоскостного растяжения поверхность полимера увеличивает свои размеры (рис.6). Рост площади поверхности неизбежно сопровождается «выносом» на поверхность материала из глубины (объема) полимера. В обратном процессе (усадки) имеет место уменьшение площади межфазной поверхности, и, следовательно, происходит транспорт полимера из его поверхности в объем. Используемая методика однозначно свидетельствует о том, что при деформировании полимера выше его T_c деформация полимера происходит однородно и восстановле-

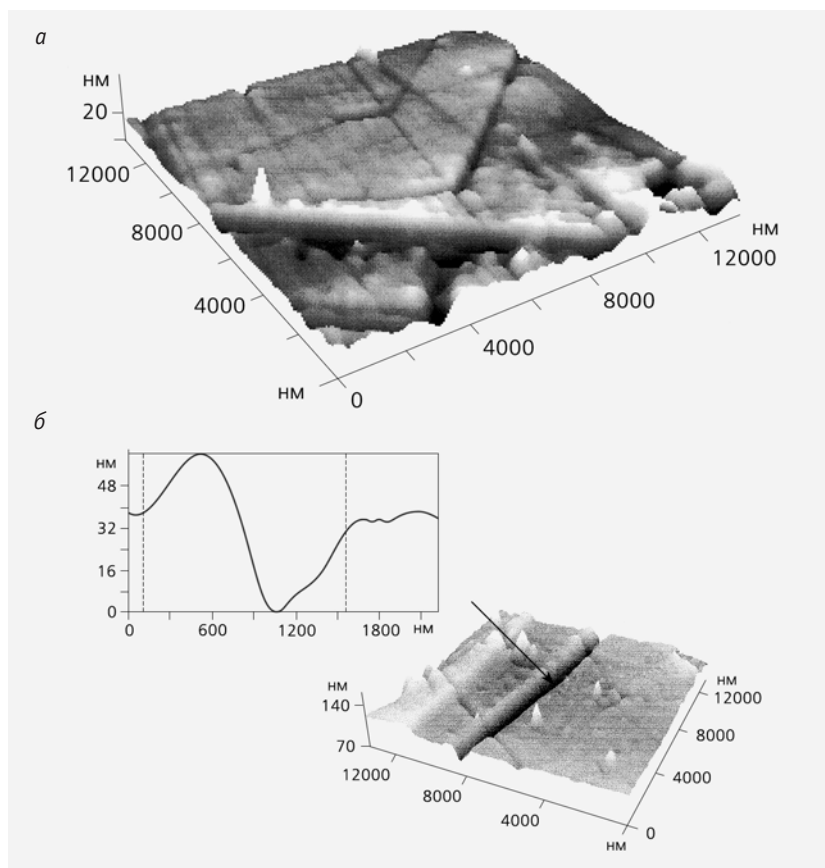


Рис.8. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного растяжения с последующим нанесением на поверхность тонкого (10 нм) слоя платины и отжигом, в результате которого образец претерпел полную усадку (а), и изображение отдельной полосы сдвига с профилем рельефа на выноске (б).

ние прежней исходной поверхности при отжиге также происходит равномерно. В результате равномерного сжатия по всей его плоскости нанесенное покрытие однородно сжимается. Именно по этой причине наблюдается образование однородного рельефа (рис.7,а) по механизму, подробно рассмотренному в [5].

При плоскостной деформации стеклообразного полимера прирост площади поверхности осуществляется неоднородно. Этот прирост локализован в дискретных зонах неупругой деформации, которые назовем полосами сдвига. Полученный результат подчеркивает кардинальное различие в механизмах деформации и усадки полимеров выше и ниже T_c . Использо-

ванная методика визуализации структурных перестроек деформируемого полимера впервые позволяет выявить и охарактеризовать такое отличие.

Тем не менее вопрос о необычном термомеханическом поведении полимера, деформированного ниже его T_c , остается открытым. Сравнение рис.5, 7 и 8 свидетельствует, что необычное термомеханическое поведение стеклообразного полимера (усадка ниже T_c) сопровождается возникновением и развитием полос сдвига. Другими словами, эти два феномена (низкотемпературная усадка и возникновение полос сдвига) каким-то образом оказываются взаимосвязанными. Достоинство использованной методики визуализации структурных перестро-

ек как раз и состоит в обнаружении указанной взаимосвязи.

Вообще зарождение и развитие прямолинейных образований в деформируемых твердых телах известно достаточно давно. Мы здесь не будем останавливаться на механизме их возникновения, поскольку этому вопросу посвящено большое количество исследований. Отметим только, что такие линии, которые обычно называют полосами сдвига, сопровождают деформацию самых разных твердых тел, в том числе и полимеров. При деформации блоки твердого тела движутся вдоль указанных линий (сдвигов) под углами, близкими к 45° по отношению к оси деформации.

Однако линии сдвигов в полимерах имеют принципиальное структурное отличие от сдвигов, наблюдающихся в низкомолекулярных твердых телах. В полимерах это не просто линии, вдоль которых скользят блоки твердого тела. Эти линии оказываются каналами, наполненными высокодисперсным ориентированным полимером. На рис.9 представлена микрофотография специальным образом обработанной полосы сдвига, образовавшейся при деформировании стеклообразного полимера (полистирола) [6].

Хорошо видно, что края полосы сдвига соединены тончайшими тяжами ориентированного полимера. Такие агрегаты макромолекул, получившие название «фибриллы», имеют диаметр 5–10 нм. Это очень важное наблюдение, позволяющее объяснить многие особенности структурно-механического поведения деформированных полимерных стекол, в том числе и их аномальную низкотемпературную усадку. Дело в том, что полимер, измельченный до наноразмеров, имеет пониженную по сравнению с блочным полимером T_c . Это открытие, сделанное в конце прошлого века [7], заставляет нас пересмотреть важные и, казалось бы, хорошо устоявшиеся представления о

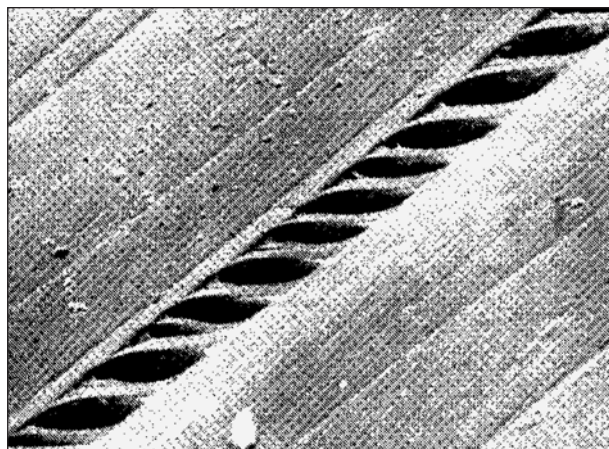


Рис.9. Фибриллярная структура полосы сдвига в полистироле (сканирующая электронная микроскопия) [6].

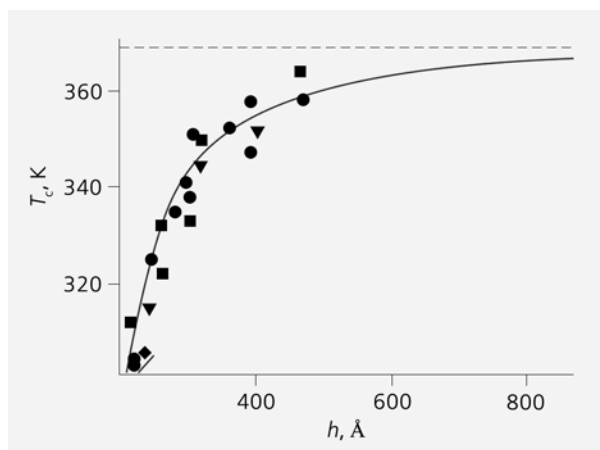


Рис.10. Зависимость температуры стеклования полистирольных пленок от их толщины h [7].

свойствах полимеров. На рис.10 представлена зависимость T_g пленок полистирола от их толщины. Хорошо видно, что при толщине примерно 80 нм T_g полимера начинает стремительно снижаться с уменьшением толщины пленки и это снижение составляет десятки и даже сотни градусов. Низкотемпературная усадка деформированного стеклообразного полимера (рис.5), очевидно, связана с такого рода понижением температуры стеклования высокодисперсного материала, наполняющего полосы сдвига.

Последние данные позволяют описать круг явлений, связанных с деформацией и усадкой стеклообразных полимеров, следующим образом. При деформировании стеклообразного полимера в нем возникают и развиваются полосы сдвига. Они представ-

ляют собой прямолинейные каналы, простирающиеся от одного края образца до другого. Очень важно отметить, что указанные полосы сдвига заполнены ориентированным фибриллизированным полимером таким образом, как это представлено на рис.9. Диаметр фибриллярных структурных элементов составляет 5–10 нм, что предполагает пониженную по сравнению с блочным полимером величину T_g . При отжиге полимера, содержащего полосы сдвига, заполняющий их высокодисперсный фибриллизированный материал претерпевает усадку, как только окружающая температура сравняется с его T_g . Однако, поскольку ориентированный полимер, заполняющий полосы сдвига, имеет более низкую температуру стеклования, чем блочный (см. рис.10), усадка деформирован-

ного стеклообразного образца происходит в низкотемпературной области (рис.5). Такого рода усадка сопровождается втягиванием расстеклованного полимера в каналы полос сдвига, где он локализован. Это явление успешно визуализирует разработанная в [5] методика.

Итак, достигнутая визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию полимеров, не только позволяет понять, каким образом происходит массоперенос в деформируемом полимере, но и помогает объяснить аномалии в термомеханическом поведении деформированных стеклообразных полимеров (в частности, их низкотемпературную усадку). Получить такого рода информацию другим способом в настоящее время не представляется возможным. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проекты 10-03-90028-Бел_а и 11-03-00699-а.

Литература

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953.
2. Вольнский АЛ., Бакеев Н.Ф. Залечивание межфазной поверхности в полимерных системах // Высокомолек. соед. А. 2009. Т.51. №10. С.1783–1816.
3. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. М., 1966.
4. Вольнский АЛ. Эффект Ребиндера в полимерах // Природа. 2006. №11. С.11–18.
5. Вольнский АЛ., Бакеев Н.Ф. // Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М., 2005.
6. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V.24. №10. P.750.
7. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V.94. P.167.