

06

Разрушение нанокомпозитов на основе полистирола и молекулярного силиказоля в условиях быстрого сжатия

© И.А. Александров, О.Т. Гриценко, Н.С. Перов, Е.В. Гетманова, Е.С. Оболонкова, О.А. Серенко, В.Г. Шевченко, А.И. Александров, А.М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393 Москва, Россия
e-mail: oserenko@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2012 г.)

Исследованы композиты на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц молекулярного силиказоля типа ядро–оболочка при быстром сжатии. Установлено, что при достижении критического давления полистирол и композиты на его основе мгновенно разрушаются. Этот процесс сопровождается излучением электромагнитных и акустических волн. Состав композита изменяет порог критического давления при взрыве материалов, частотные характеристики возникающих при этом электромагнитных и акустических волн. Показано, что при концентрации наполнителя более 10 wt.% механизм переноса зарядовой плотности отличен от менее наполненных систем.

Введение

Интерес к исследованиям процессов деформирования и разрушения твердых тел в условиях сверхбыстрых нагрузок обусловлен возможностью создания повышенных напряжений в материале, активации новых механизмов деформации и разрушения, разнообразных механохимических процессов [1]. Ранее при исследовании поведения различных систем под высокими и сверхвысокими давлениями было показано, что при достижении определенного критического давления вещества взрываются [1–4]. Величина критического давления в условиях быстрого одноосного сжатия материалов определяется несколькими взаимосвязанными параметрами: толщиной образца, прочностью материала, его структурой и составом и т. д.

Композиты, содержащие наноразмерные частицы, обладают огромным инновационным потенциалом и могут найти применение при создании новых образцов техники, функциональных материалов различного назначения, поэтому становятся актуальными экспериментальные и теоретические исследования их деформирования и разрушения при разных условиях нагружения.

Удобной модельной системой, позволяющей варьировать структуру материалов и установить основные факторы, определяющие поведение нанокомпозитов в условиях высоких и сверхвысоких давлений, являются системы на основе хрупкого аморфного полимера и наноразмерных гибридных частиц со структурой „ядро–оболочка“. Ядро является наполнителем, а оболочка выполняет функцию минимизации проблемы „отторжения“ нанобъекта полимерной матрицей, ведущего к агрегации наночастиц. В качестве таких наноразмерных включений предпочтительно использовать макромолекулярные нанобъекты, одним из представителей которых является молекулярный силиказоль — органорастворимый кремнезем, полученный на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана [5,6]. Преимущество этих частиц

заключается не только в возможности модификации их поверхности путем прививки органической оболочки, химическая структура которой состоит из групп, аналогичных мономерному звену матричного полимера, но и в изменении морфологии ядра частицы. Помимо этого при деформации композита кремнеземное ядро способно генерировать слабо связанные заряды, что способствует переходу накопленной в образце энергии механической деформации в другие виды, в частности, в энергию электромагнитного поля. Использование наноразмерных частиц молекулярного силиказоля в составе модельных систем позволяет исследовать зависимость этих процессов не только от свойств и структуры нанокомпозита, но и от морфологии наночастиц.

Ранее [7] при исследовании систем на основе полистирола и гибридных частиц молекулярного силиказоля с молекулярной массой (MM) 3700 и размером частиц 2–3 nm было установлено, что критическое давление при взрывном разрушении материалов зависит от состава и структуры композита. Так, при увеличении размера частиц наполнителя из-за их агломерации изменяются не только порог критического давления при взрыве материалов, но и, вероятно, механизм пластического течения композитов при быстром сжатии.

Согласно работе [8], структура ядра частиц молекулярного силиказоля зависит от его MM . При $MM = 3700$ ядро представляет собой преимущественно упорядоченную, жесткую, густо-сшитую сетку. При меньшей MM , например 1500, изменяется как размер частиц, так и структура кремнеземного ядра. В этом случае оно представляет собой преимущественно аморфную субстанцию [8].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния аморфных наночастиц силиказоля на механизм разрушения композитов на основе полистирола при быстром одноосном сжатии.

1. Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали полистирол (ПС) марки ПСМ-115 с $M_n = 10.5 \cdot 10^4$. В качестве наполнителя применяли частицы молекулярного силиказоля типа „ядро–оболочка“, где ядро — неорганический кремнезем SiO_2 , к поверхности которого привиты фенилэтилдиметилсилильные группы (органическая оболочка SiC_nH_m). Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{SiC}_n\text{H}_m$ равно 1 : 2.2. Методика синтеза и поверхностной модификации частиц силиказоля описана в работах [8–10]. По данным гелепроникающей хроматографии молекулярная масса наполнителя равна 1500, диаметр частиц 1 nm.

Композиции ПС-наночастицы получали путем смешения расплава полимера с наполнителем в лабораторном двухшнековом экструдере с возвратным каналом при температуре 160°C и скорости вращения шнеков 200 min^{-1} . Концентрацию частиц изменяли от 1 до 26 wt.%. Из полученных смесей методом горячего прессования изготавливали образцы в виде таблеток диаметром 10 mm и толщиной 2 mm.

Для исследования быстрых физико-химических процессов на стадии разрушения материала использовали специальную ячейку высокого давления, которая позволяет проводить регистрацию электромагнитного и акустического сигналов, возникающих при быстром сжатии и разрушении образцов (рис. 1). Ячейку помещали в стандартное прессовое оборудование — машину сжатия ИС-500. Скорость нарастания давления 1 GPa/s.

Структуру образцов исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5300LV. Динамический механический анализ композиций выполняли на установке DMA 242 С фирмы NETZSCH при частотах 1 и 10 Hz. Исследования композитов методом малоуглового рентгеновского рас-

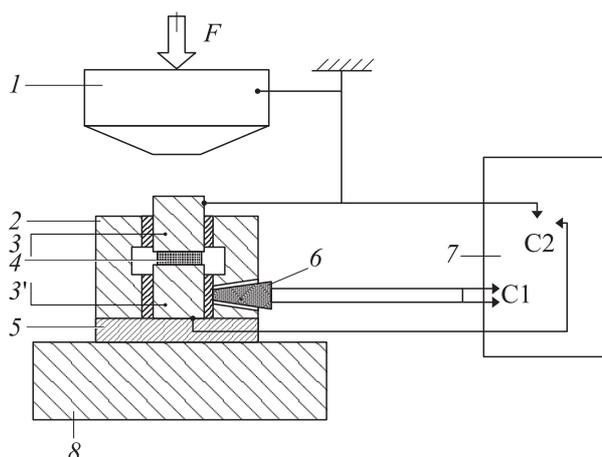


Рис. 1. Ячейка высокого давления для анализа акустического и электрического сигналов от взрыва полимерных образцов: 1 — наковальня Бриджмена, 2 — стальная обойма, 3, 3' — стальные волноводы, 4 — образец полимера, 5 — изоляция, 6 — ультразвуковой преобразователь с фокусирующей линией задержки, 7 — цифровой запоминающий осциллограф, 8 — стальная станина прессы.

сеяния проводили на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, где 2θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ — длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений $s = 0.07\text{--}8 \text{ nm}^{-1}$. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA и GNOM.

2. Результаты и обсуждение

Исходные образцы, подготовленные для исследований, представляли собой бесцветные прозрачные пластины. Прозрачность образцов на качественном уровне свидетельствовала об отсутствии крупных агрегатов, рассеивающих свет в видимой части спектра. Хорошее диспергирование наполнителя при смешении в расплаве — это как раз тот результат, ради которого при синтезе наночастиц кремнезема на их поверхность прививались фенилэтилдиметилсилильные звенья. Однако, согласно результатам малоуглового рентгеновского рассеяния, в образцах с концентрацией молекулярного силиказоля C_f не более 5 wt.% частицы образуют достаточно плотные скопления диаметром 2 nm. При дальнейшем наполнении размер агрегатов возрастает до 5 nm, причем диаметр агрегатов при $5 \leq C_f \leq 26 \text{ wt.}\%$ не изменяется и в этом диапазоне составов не зависит от содержания частиц в матричном полимере.

На первом этапе исследований была изучена зависимость критического давления, при котором происходит разрушение образца от C_f . Исследования осуществляли на установке с ячейкой сверхвысокого давления, схема которой представлена на рис. 1. Полученная зависимость критического давления $P_{\text{кр}}$, при котором происходит мгновенное, взрывное разрушение образцов, от состава композитов C_f приведена на рис. 2 (кривая 1). По мере увеличения содержания гибридных органико-неорганических частиц величина $P_{\text{кр}}$ монотонно возрастает и достигает максимального значения при концентрации наночастиц 5 wt.%. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя критическое давление монотонно уменьшается и при $C_f = 26 \text{ wt.}\%$ наполнителя достигает значения, равного критическому давлению для исходного ПС. Следовательно, при одноосном сверхбыстром сжатии системы (ПС–молекулярный силиказоль) порог критического давления при взрывном разрушении материала зависит от состава материала.

На рис. 2 (кривая 2) также приведена зависимость $P_{\text{кр}}$ от концентрации частиц силиказоля с $MM = 3700$, полученная ранее [7]. Как говорилось выше, при MM силиказоля, равном 1500, ядро частиц преимущественно аморфно, а при 3700, наоборот, преимущественно упорядоченное. Сравнивая концентрационные зависимости

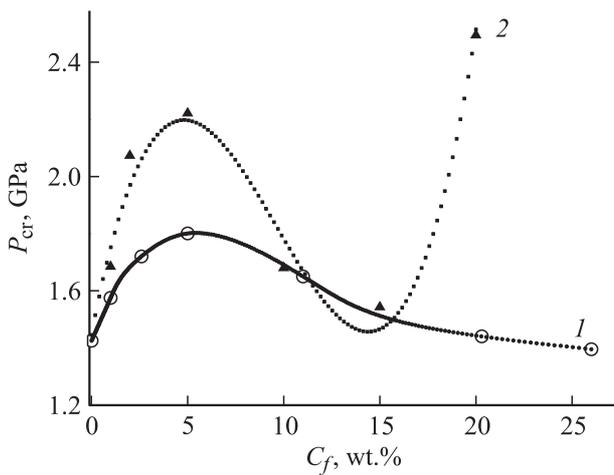


Рис. 2. Зависимости критического давления P_{cr} при разрушении композитов от концентрации частиц силиказоля C_f с $MM = 1500$ (1) и 3700 (2).

критического давления для двух систем, можно отметить, что при введении не более 5 wt.% частиц в обоих случаях наблюдается рост P_{cr} . Различие между материалами состоит в абсолютных значениях P_{cr} , которое меньше для композитов, содержащих частицы силиказоля с $MM = 1500$. При увеличении содержания частиц до 15 wt.% величины P_{cr} для обеих систем уменьшаются, при этом значения критических давлений сравниваемых композитов близки. Возможно, снижение критического давления при взрыве в сравниваемых системах связано с укрупнением размеров агрегатов [7]: в случае композитов с молекулярным силиказолом с $MM = 1500$ — до 5 nm, а при $MM = 3700$ — до нескольких микрометров. В работе [7] было высказано предположение, что при изменении размеров включений в сформированной структуре композита, содержащего от 5 до 15 wt.% наполнителя, при сжатии появляются зоны локальных перенапряжений, что способствует снижению критического давления. Однако вопрос, почему значения P_{cr} разных по структуре материалов (нанокомпозит в случае использования силиказоля с $MM = 1500$ и композит с микроразмерными включениями при наполнении силиказолом с $MM = 3700$) близки, остается открытым.

Принципиально другое поведение сравниваемых систем наблюдается при $C_f > 15$ wt.%. Если критическое давление при взрыве композитов, содержащих частицы с $MM = 1500$, продолжает монотонно уменьшаться, то для систем с молекулярным силиказолом с $MM = 3700$, наоборот, возрастает. Возможно [7], что в последнем случае причина роста P_{cr} в этом интервале составов заключается в скольжении матричного полимера по границам между структурными элементами системы и движении зародившихся на этих границах дислокаций. Согласно [11,12], для реализации этого механизма пластического течения необходимы „жесткие“ частицы, к которым можно отнести молекулярный силиказоль с $MM = 3700$. Вероятно, при использовании частиц

с $MM = 1500$, ядро которых преимущественно аморфно, предполагаемый механизм пластического течения матрицы не реализуется. Как следствие, критическое давление при взрыве этих материалов снижается при дальнейшем увеличении концентрации частиц. Следовательно, морфология наноразмерного наполнителя оказывает влияние как на величину критического давления при разрушении нанокомпозитов, так и на вид зависимости P_{cr} от состава материалов.

При взрывном разрушении образцы композитов испускают электромагнитное и акустическое излучения, сложным образом меняющиеся во времени. Используя математический формализм Фурье [13], можно определить частотные спектры электромагнитных и акустических волн, излучаемых в процессе быстрого сжатия и взрывного разрушения материалов. На рис. 3 приведены частотные спектры акустической и электрической эмиссии ПС и композитов на основе ПС, а также

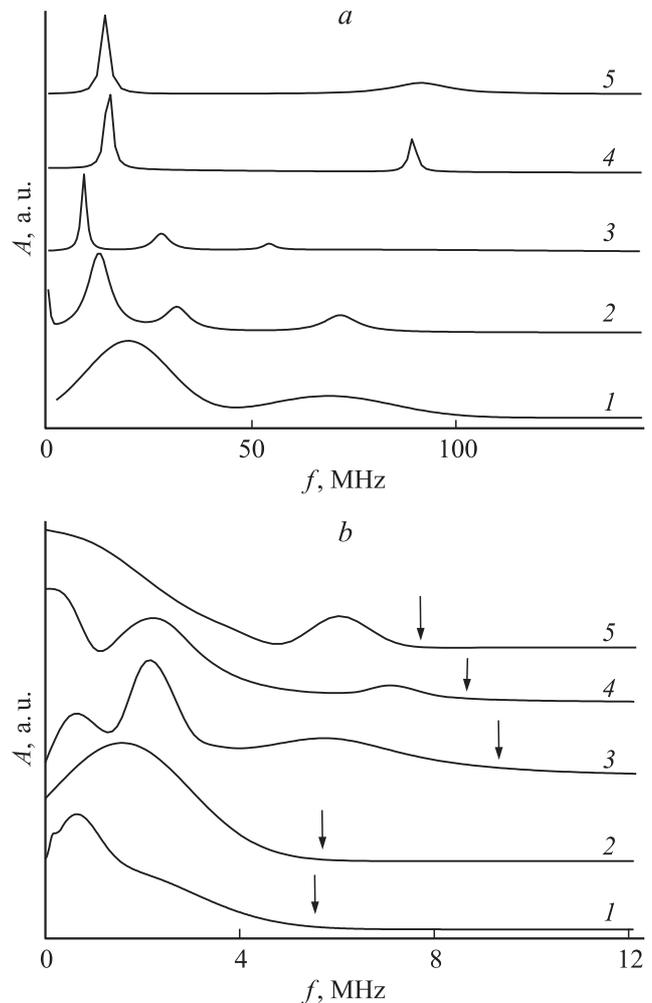


Рис. 3. Спектры электрической (а) и акустической (b) эмиссии при быстром разрушении композитов на основе полистирола при содержании частиц нанонаполнителя с $MM = 1500$, wt.%. 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 26. Стрелками указаны частоты, выше которых интенсивность акустической эмиссии пренебрежимо мала.

молекулярного силиказоля с $MM = 1500$. Вид и структура спектров электрической эмиссии образцов зависят от концентрации силиказоля C_f . Спектр ПС содержит два размытых, широких максимума при 20 и 70 МГц (рис. 3, а, кривая 1), тогда как спектры композитов имеют другой вид — для них характерны узкие, хорошо разрешенные линии. При $C_f = 1$ wt.% в спектре материала наблюдаются три полосы при частотах 12, 30 и 70 МГц (рис. 3, а, кривая 2). В спектре композита с содержанием частиц 5 wt.% положения максимумов трех полос излучения изменяются и составляют 9, 27 и 55 МГц, т. е. наблюдается сдвиг положения полос спектра в низкочастотный диапазон. Спектры композитов с концентрациями частиц от 10 до 26 wt.% содержат две полосы, максимумы которых соответствуют частотам 15 и 90 МГц (рис. 3, а, кривые 4, 5).

На рис. 3, б приведены акустические спектры при взрыве исследуемых материалов. Их линии размыты, поскольку акустическая эмиссия, скорее всего, обусловлена процессами разрушения, происходящими в полимерной матрице. Сравнивая диапазоны частот акустической и электрической эмиссий, можно сделать вывод, что для систем, содержащих не более 5 wt.% частиц, они перекрываются. Для материалов с содержанием наночастиц от 10 до 26 wt.% интервал перекрывания частот минимален.

Таким образом, при $C_f \geq 10$ wt.% структуры спектров электрической эмиссии (число, частота максимума и ширина полос) композитов отличаются от систем с меньшим наполнением, незначительно и перекрывание частот акустической и электрической эмиссий. Эти результаты позволяют выдвинуть предположение об изменении механизма переноса зарядовой плотности в объеме материала при концентрации молекулярного силиказоля 10 wt.%.

Следует отметить, что при исследовании композитов с частицами молекулярного силиказоля с $MM = 3700$ не наблюдалось изменение механизма переноса зарядовой плотности [7] при увеличении степени наполнения. На рис. 4 для простоты сравнения приведены спектры электрической эмиссии композитов, содержащих одинаковое количество наполнителя с разными MM : 1500 (кривая 1) и 3700 (кривая 2). Если в первом случае наблюдаются две узкие линии спектра, то во втором варианте он содержит пять перекрывающихся размытых полос. Явные различия в спектрах электрической эмиссии образцов свидетельствуют о разных механизмах переноса зарядовой плотности в сравниваемых композитах.

Механизм и условия переноса зарядов в композиционных материалах во многом определяются расстоянием между частицами наполнителя D , которое, в свою очередь, можно оценить по уравнению, выведенному для сферических частиц, расположенных в узлах кубической решетки [14]:

$$D = d \left[\left(\frac{2}{\pi \varphi_f} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (1)$$

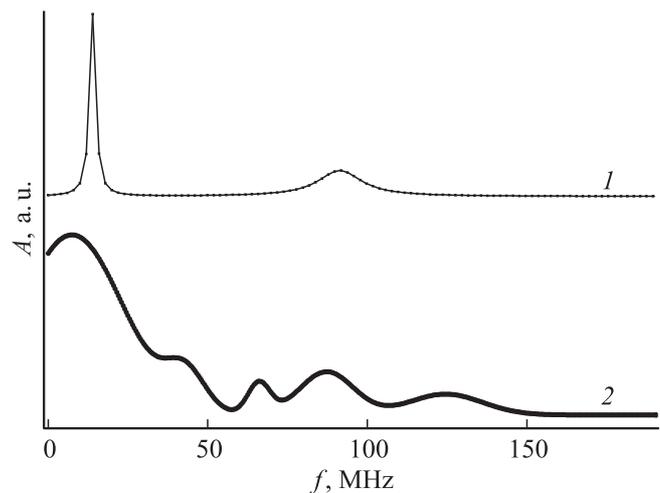


Рис. 4. Спектры электрической эмиссии при быстром разрушении полистирола, содержащего 10 wt.% молекулярного силиказоля с $MM = 1500$ (1) и 3700 (2).

Здесь d — диаметр частиц, φ_f — объемная доля наполнителя. Очевидно, что условия переноса заряда в композите изменяются, если расстояние между частицами будет меньше размера частиц, $D \leq d$. Объемная доля наполнителя при этом условии равна

$$\varphi_f \geq \frac{1}{4\pi} \quad \text{или} \quad \varphi_f \geq 0.08 \text{ vol.part.} \quad (2)$$

Можно предположить, что при содержании молекулярного силиказоля с $MM = 1500$ не более 8 vol.% (или 8.5 wt.%) перенос заряда в композите при его взрывном разрушении осуществляется преимущественно по полимерной матрице и по границе раздела матрица-наполнитель. При $\varphi_f \geq 8$ vol.% перенос заряда происходит по наноразмерным кластерам контактирующих частиц. При этом, учитывая, что $d \leq 1$ nm, нельзя исключить вклада туннельного переноса заряда между частицами. Следовательно, к факторам, способствующим смене одного типа переноса заряда в композитах при их взрыве на другой, можно отнести размер нановключений, расстояние между ними или их концентрацию и низкий уровень взаимодействия между полимером и наночастицами. Заметим, что в случае материалов на основе ПС и молекулярного силиказоля с $MM = 3700$ при $\varphi_f \geq 8$ vol.% изменяется морфология композитов и наряду с наноразмерными включениями в объеме полимера присутствуют и микроразмерные агрегаты частиц [7]. Очевидно, что в этом случае из-за неравномерного распределения частиц не будет выполняться условие $D \leq d$ (или $D \leq 1$ nm). Это обстоятельство препятствует осуществлению переноса заряда при взрывном разрушении систем по наноразмерным контактирующим частицам силиказоля.

На рис. 5 приведены снимки разрушенных образцов разных составов. Видно, что поверхность материалов

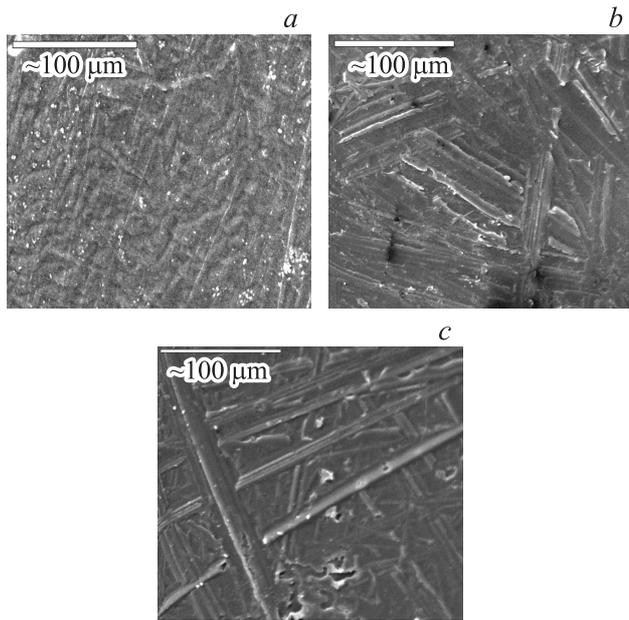


Рис. 5. Поверхность разрушенных композитов на основе полистирола и молекулярного силиказоля с $MM = 1500$ при его содержании 0 (a), 5 (b) и 20 wt.% (c). Указанный на снимках масштаб соответствует $100\ \mu\text{m}$.

структурно неоднородна. В образцах ПС после разрушения видны небольшие локальные области разрывов, также хорошо просматриваются зоны периодического „скопления“ полимера, обусловленные распространением упругих волн (рис. 5, a). Поверхности разрушенных композитов схожи, но их морфология отлична от ПС. Типичный вид поверхности взорванных образцов наполненного ПС представлен на рис. 5 (b, c). Введение наполнителя способствует формированию в ходе взрывного разрушения образца множества локальных областей ориентированного полимера, в каждой из которых направление ориентации различно. Формирование подобной структуры свидетельствует о реализации пластической деформации в композитах из-за увеличения подвижности макромолекулярных цепей и уменьшения межмолекулярного взаимодействия (уменьшения внутреннего трения) в системе (ПС–молекулярный силиказоль.)

Одной из характеристик, связанных с межмолекулярным взаимодействием, подвижностью макромолекул и уровнем взаимодействия полимера с наполнителем, является температура стеклования композита T_g . Если энергия взаимодействия матричного полимера с поверхностью наночастиц велика, то T_g этой системы увеличивается с ростом степени наполнения; в противном случае T_g остается постоянной или уменьшается [15,16]. На рис. 6 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для ПС и нанокомпозитов с силиказолем с $MM = 1500$. При введении наполнителя положение максимума кривой $\text{tg}\delta$ в зависимости от T смещается в область низких

температур. Формы пиков этих зависимостей для ПС и композитов с содержанием 1 и 5 wt.% наночастиц похожи. Для системы с концентрацией силиказоля 10 wt.% на низкотемпературной ветви зависимости наблюдается перегиб при 91°C . Возможно, композиты при $C_f > 10\ \text{wt.}\%$ характеризуются неравномерным распределением агрегатов наночастиц в объеме ПС. Другими словами, в матричном полимере образуются локальные области с разным содержанием наночастиц. В одних локальная концентрация силиказоля больше, а в других — меньше. Как следствие, температура стеклования в первой зоне будет ниже, чем во второй. Снижение температуры стеклования системы при введении наночастиц свидетельствует о слабом взаимодействии между ПС и наночастицами силиказоля. Это обстоятельство, с одной стороны, способствует пластической деформации материалов при быстром одноосном сжатии, о чем свидетельствует фибриллизованная структура взорванных образцов, а с другой — благоприятствует формированию дефектной, пористой структуры материала при его быстром сжатии из-за нарушения целостности границы полимер–частица. Полученные данные, а именно изменение механизма переноса зарядовой плотности по объему материала при $C_f \geq 10\ \text{wt.}\%$, снижение критического давления при $C_f > 5\ \text{wt.}\%$, указывают на то, что вторым фактором наряду с аморфной структурой наноразмерных включений оказывает преобладающее влияние на поведение композитов в этих условиях.

Обобщая экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что поведение и механизм разрушения полимеров, наполненных наноразмерными частицами, в условиях высоких и сверхвысоких давлений зависят от морфологии, размера, концентрации наночастиц, их распределения в матричном полимере, а также от уровня взаимодействия между матричным полимером и наночастицами.

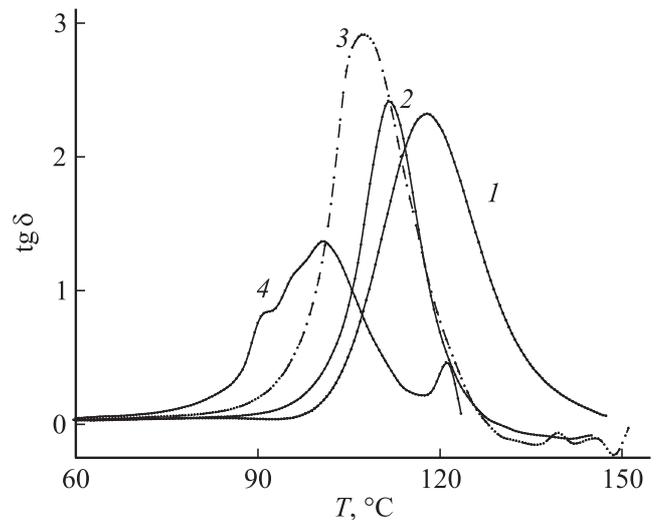


Рис. 6. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь композитов от содержания частиц силиказоля с $MM = 1500$: 0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10 wt.% (4).

Заключение

При быстром одноосном сжатии взрыв полимерных нанокомпозитов на основе ПС и аморфных наноразмерных частиц молекулярного силиказоля, молекулярная масса которого равна 1500 и диаметр частиц 1 nm, сопровождается электромагнитным и акустическим излучениями, образованием свободных носителей зарядов. При содержании молекулярного силиказоля более 10 wt.% изменяется механизм переноса зарядовой плотности. Вероятно, при этих концентрациях нанонаполнителя перенос зарядовой плотности происходит по кластерам контактирующих частиц; возможен и туннельный перенос заряда между частицами. Величина критического давления при взрывном разрушении композитов зависит от содержания наполнителя, размера и структуры частиц. Последнее утверждение получило убедительное подтверждение при сравнении результатов настоящей работы с ранее полученными данными для ПС, наполненного частицами молекулярного силиказоля с молекулярной массой 3700 и диаметром частиц около 3 nm.

Авторы работы выражают благодарность член-корреспонденту РАН А.Н. Озерину за консультацию и помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

- [1] Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
- [2] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука, 1982. 192 с.
- [3] Ениколопан Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 586–594.
- [4] Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н. // Известия АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1621–1635.
- [5] Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарина Е.А., Игнатьева Г.М., Мякушев В.Д., Обрезкова М.А., Мешков О.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217–1230.
- [6] Kazakova V.V., Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Clarson S.J., Fitzgerald J.J., Owen M.J. Silicones and silicone — modified materials. Washington DC: American Chemical Society, 2000. P. 503–515.
- [7] Александров И.А., Гриценко О.Т., Гетманова Е.В., Оболонкова Е.С., Серенко О.А., Шевченко В.Г., Александров А.И., Музафаров А.М. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 4. С. 62–66.
- [8] Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 78–85.
- [9] Быстрова А.В., Воронина Н.В., Гаевой Н.В., Гетманова Е.В., Мешков И. Б., Горбачев О. Б., Музафаров А. М., Озерин А. Н., Егорова Е.В., Татарина Е.А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 42–46.
- [10] Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 77–85.
- [11] Мирзоев Ф. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 53–57.
- [12] Бакай А.С., Бакай С.А., Михайловский И.М., Неклюдов И.М., Стоев П.И., Махт М.-П. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 76. Вып. 4. С. 254–257.
- [13] Рабинер Л., Гоулд Б. Теория и применение цифровой обработки сигналов. М.: Мир, 1978. 517 с.
- [14] Wu S.H. // Polymer. 1985. Vol. 26. № 12. P. 1855–1863.
- [15] Ash B.J., Siegel R.W., Schadler L.S. // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 2004. Vol. 42. N 23. P. 4371–4383.
- [16] Lee K.J., Lee D.K., Kim Y.W., Choe W.-S., Kim G.H. // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 2007. Vol. 45. N 16. P. 2232–2238.