Исследование напряженного состояния и оценка остаточных напряжений в термдеформированном листовом поликарбонате

Stress state investigation and evaluation of residual stresses in thermoformed polycarbonate sheet

А.В. МАРКОВ, Д.И. ДЕРИВОЛКОВ**, Д.С. ДУВАНОВ**

A.V. MARKOV, D.I. DERIVOLKOV**, D.S. DUVANOV**

* Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

** ЗАО ВИНГС-М, г. Москва

markovan@bk.ru

Исследовано влияние условий термдеформирования и охлаждения образцов листового монолитного поликарбоната на уровень остаточных напряжений в них. Установлено, что, при использовании при рекомендованных для термдеформирования температурах, деформирование не является причиной возникновения остаточных напряжений, превышающих допустимый уровень. Основное влияние на остаточные напряжения оказывают условия охлаждения термдеформированного изделия.

Ключевые слова: листовый монолитный поликарбонат, растяжение, остаточные напряжения, трещиностойкость, термическая усадка, двойное лучепреломление.

The influence of thermoforming and cooling conditions on the residual stresses in monolithic polycarbonate sheet was studied. It was found that at the temperatures recommended for thermoforming of monolithic polycarbonate sheet deformation was not the cause of residual stresses exceeding the permissible level. The main cause of the residual stresses was the cooling conditions of the thermoformed material.

Keywords: monolithic polycarbonate, stretching, residual stresses, crack resistance, thermal shrinkage, birefringence.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-21-24

Среди полимерных материалов, используемых для остекления, наиболее перспективным является поликарбонат (ПК). В настоящее время ежегодный прирост производства ПК находится на уровне 10% [1, 2]. Однако наряду с прекрасным сочетанием свойств ПК имеет и недостатки. В процессе эксплуатации на объемных изделиях, изготовленных из ПК, даже без явного внешнего воздействия могут появиться участки с пониженной прозрачностью. С течением времени на их месте формируются трещины (так называемые трещины «серебра»), рост которых со временем приводит к потере прочности и разрушению изделия.

Механизм процессов растрескивания органических стекол из полиметилметакрилата (ПММА), используемого с 40-ых годов прошлого века, достаточно хорошо исследован [3, 4]. Было показано, что главной причиной появления трещин «серебра» в органических стеклах являются «внешние» механические и остаточные («внутренние») напряжения, которые возникают в них при формировании изделий и их эксплуатации [4–8]. Если задача устранения внешних напряжений является очевидной и понятной, то устранение остаточных напряжений, возникающих вследствие ориентационных явлений [9], является более серьезной проблемой, так как их природа более разнообразна. Процессы их возникновения многофакторны и нестабильны. Остаточные напряжения могут возникать при термформовании, неоднородном термическом расширении и усадке полимерного материала, при дополнительных технологических операциях: охлаждении, термообработке, сварке, склеивании, сушке, механической обработке и т.п. [5, 10]. Неразрушающий контроль уровня остаточных напряжений в термформованных изделиях является сложной задачей.

Существуют различные методики оценки уровня остаточных напряжений в органических стеклах, в том числе неразрушающие [4]. К последним могут быть отнесены оптико-поляризационные методы анализа напряженного состояния прозрачных полимерных изделий [11]. При этом уровень остаточных напряжений оценивается по величине двойного лучепреломления [12]. Однако помимо остаточных напряжений значительное влияние на эту характеристику оказывает молекулярная ориентация полимера, не связанная с остаточными напряжениями, кроме того, эта характеристика не пригодна для исследования реальных изделий со сложной напряженной структурой [9]. Исследование интерференционных изображений изделий в скрещенных поляроидах позволяет оценить напряженное состояние в целом [13], но эту методику можно считать количественной только для ПК лазерных дисков [14–17].

В ряде методик используются испытания, дозированно ускоренные механо-термическим воздействием [18, 19] или воздействием адсорбционно-активными средами (эффект Ребиндера) [5, 6, 20]. Такой подход нашел широкое применение как для полиакрилатных, так и для ПК оргстекол и изделий из них. Этот метод удобен, так как моделирует реальный процесс растрескивания, но в настоящее время он не используется для количественного анализа остаточных напряжений в ПК, так как требует знания предельно допустимого уровня напряжений. В случае ПК этот вопрос остается дискуссионным.

Экспериментальная часть

Объектом исследований являлся листовый светостабилизированный поликарбонат *Novattro* производства ООО «СафПласт», Казань (ТУ 2246-03-81057157-2008). Образцы были предоставлены Заказчиком и представляли собой пластины толщиной $3,0 \pm 0,1$ мм и шириной 30 ± 1 мм, вырезанные вдоль направления экструзии листа.

При проведении экспериментов по исследованию процесса термдеформирования листового монолитного поликарбоната был использован принцип моделирования технологии термформования объемных изделий – светопрозрачных крышек из листового поликарбоната для комплектации дымовых люков и других изделий пожарно-технического назначения, производимых ЗАО «ВИНГС-М», который включает в себя, следующие операции:

- сушку образцов при 110°C в течение 5 часов в термошкафу СНОЛ 3,5-И1М (точность регулирования температуры $\pm 1^\circ\text{C}$);
- фиксацию образцов в вертикальном положении в зажимах универсальной испытательной машины *AI-7000-LA5 (Instron)* фирма *GOTECH Testing Machines Inc.*, Тайвань, расположенных на расстоянии 100 мм;
- разогрев воздуха до заданных температур: $150\text{--}200^\circ\text{C}$, в закрытой конвекционной термокамере модель *GT-7001-H* (предел 260°C , точность $\pm 1^\circ\text{C}$) испытательной машины *AI-7000-LA5* в течение 5–10 мин и дополнительный прогрев образцов при заданной температуре в течение 10 мин;
- растяжение разогретых до заданных температур (термдеформирование) образцов до кратности, характерной для выбранного типа изделий – $\lambda = 1,5$ раза, со скоростью 50%/мин, с автоматической записью напряжений, времени и деформаций;
- отключение обогрева термокамеры, раскрытие термокамеры и охлаждение растянутых образцов, зафиксированных в зажимах (с автоматической записью напряжений и времени) воздушным

потоком щелевой насадки воздуходувки *Karl Leister* тип *LONGLIFE*, Швейцария (распределенный воздушный поток формировал с обеих сторон плоские холодные потоки, отделяющие образец от горячего воздуха в термокамере), в течение 5–6 мин до температуры 25°C в центре образца;

- изъятие охлажденных образцов из зажимов и их кондиционирование при нормальных условиях в течение не менее 24 часов.

С учетом величины кратности растяжения (λ), равной отношению длины рабочего участка деформированного образца (l) к начальной длине рабочего участка ($l_0 = 100$ мм) $\lambda = l/l_0$, истинное напряжение растяжения σ автоматически рассчитывалось как:

$$\sigma = \frac{P\lambda}{S_0} \quad (1)$$

где P – зафиксированное усилие (Н), S_0 – площадь поперечного сечения исходного образца (мм²).

Свободная термическая усадка $\varepsilon_{\text{ту}}$ при прогреве термдеформированных образцов в термошкафу СНОЛ 3,5-И1М проводилась в два этапа: при 110 °C 2 часа и при 155 °C еще 2 часа. Величина $\varepsilon_{\text{ту}}$ в процентах рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_{\text{ту}} = \frac{l_2 - l_1}{l_1} 100\% \quad (2)$$

где l_1 и l_2 – длины образца до и после прогрева, м.

Двойное лучепреломление Δn образцов определяли с использованием поляризационного микроскопа МИН-10 с поворотным компенсатором Берека по методике, описанной в [12], с измерением компенсирующих углов поворота компенсатора (α и β), позволяющих рассчитать фактор f , который пропорционален Δn :

$$f = D \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right)^e \quad (3)$$

где f – фактор двойного лучепреломления образца (нм), α и β – углы поворота компенсатора относительно нейтрального положения (град), d и e – константы прибора ($D = 3,085$ нм, $e = 1,985$). Величина двойного лучепреломления Δn испытуемого образца рассчитывается с учетом толщины:

$$\Delta n = \frac{f}{\delta} \quad (4)$$

где Δn – двойное лучепреломление, δ – толщина образца, нм.

Производитель аналогичных поликарбонатных оргстеклов *EVONIK-RÖHM GmbH* предлагает использовать для оценки качества монолитного листового ПК методику смачивания образцов тестовой смесью н-пропанола с толуола 25%: при ее контакте с поверхностью листового монолитного поликарбоната в течение 3 мин растрескивания не должно наблюдаться [21]. В наших исследованиях при использовании этой методики для количественной оценки стойкости к растрескиванию термдеформированных образцов мы фиксировали время начала растрескивания. На внешнюю светостабилизированную поверхность центральной части исследуемого образца (на расстоянии не менее 5 мм от краев), освещенного под углом 45°, хлопчатобумажным тампоном наносилась указанная выше смесь н-пропанола (х.ч. ТУ 6-09-402-87) и толуола (х.ч. ТУ 2631-065-44493179-01). Фиксировалось время начала появления первых трещин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Причиной возникновения остаточных напряжений в термдеформированных изделиях является деформационное и термическое воздействие на листовые заготовки. То есть величины остаточных напряжений на различных участках изделия должны зависеть от условий их термдеформирования и охлаждения. На начальном этапе данных исследований было проанализировано напряженное состояние в деформируемых ПК образцах. На рис. 1 приведена полная диаграмма изменения напряжений, возникающих в ПК образцах при термдеформировании и охлаждении до 25°C. На диаграмме можно выделить 2 стадии нарастания напряжения:

- рост деформационного напряжения при термдеформировании при растяжении исходного;
- рост термического напряжения в изометрических условиях при охлаждении термдеформированного образца до 25°C.

Нужно понимать, что значения напряжений, зафиксированных при охлаждении в наших термдеформированных образцах, выше

остаточных напряжений, сохраняющихся в них после их освобождения из зажимов установки. Они могут снижаться вследствие упругого сокращения образцов. Однако в реальных изделиях, вследствие неравномерного охлаждения в краевых зонах, охлаждающихся в последнюю очередь, деформация может проходить при низких температурах. При этом указанное выше упругое сокращение материала в этих проблемных зонах может ограничиваться окружающими их остывшими участками изделия. То есть зафиксированные нами напряжения характеризуют остаточные напряжения в проблемных зонах термдеформированных изделий. Более подробно зависимости изменения напряжений на стадии термдеформирования образцов показаны на рис. 2.

Рис. 1. Диаграммы (σ - τ) растяжения и охлаждения до 25°C образцов листового поликарбоната (числа у кривых – температуры растяжения).

Рис. 2. Диаграммы (σ - λ) термдеформирования образцов листового поликарбоната (числа у кривых – температуры деформирования).

Образцы, деформирующиеся при 150°C гетерогенно (с образованием «шейки»), далее не испытывались, так как неоднородное термдеформирование приводит к появлению брака изделий из ПК. Результаты, представленные на рис. 2, были обработаны с использованием известной экспоненциальной зависимости напряжения от обратной температуры [9 с.21]:

$$\sigma = Ae^{\frac{U_{\text{деф}}}{RT}} \quad (5)$$

где σ – измеренное напряжение при $\lambda = 1,5$ (МПа);

$U_{\text{деф}}$ – температурный коэффициент («энергия активации») термдеформирования в кДж/(моль·К),

A – коэффициент, зависящий от скорости деформирования (МПа),

T – температура термдеформирования в градусах К,

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Ранее [22] было показано, что $U_{\text{д}}$ процесса термдеформирования полимеров количественно связана с энергией активации вяз-

кого течения их расплавов, которая была определена в работе [23] и составляет 110–126 кДж/моль. Эта величина близка к вычисленной нами величине $U_d \approx 120$ кДж/моль для термдеформирования ПК при температурах 170–200°C, что свидетельствует о близости молекулярного механизма вязкого течения и термдеформирования ПК при обычно рекомендуемых для термдеформирования монолитных ПК листов температурах [24, 25]. Это, в свою очередь, позволяет сделать предположение о минимальном проявлении ориентационных эффектов и соответственно низких остаточных напряжений в термдеформированных образцах и о малом вкладе в остаточные напряжения деформационной составляющей.

Для оценки соотношения вкладов деформационных и термических напряжений в остаточные напряжения термдеформированных образцов на рис. 3 приведены не только напряжения, возникающие при термдеформировании образцов ($\sigma_{\text{деф}}$) и после их охлаждения ($\sigma_{\text{охл}}$), но и разница между ними.

Рис. 3. Зависимости напряжений после охлаждения до 25°C (1) термдеформирования до $\lambda = 1,5$ (2) и их разницы (3) от температуры растяжения образцов листового поликарбоната.

Эта разница характеризует вклад в $\sigma_{\text{охл}}$ термического напряжения:

$$\sigma_{\text{охл}} = \sigma_{\text{деф}} + \sigma_{\text{терм}} \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{терм}}$ — термическое напряжение, возникающее при охлаждении образца, зафиксированного в зажимах, вследствие ограничения его сокращения ($\epsilon_{\text{терм}}$). Это напряжение можно оценить, используя коэффициент линейного термического расширения ПК:

$$\sigma_{\text{терм}} = E\epsilon_{\text{терм}} = E\alpha(T_2 - T_1) \quad (7)$$

где E — модуль упругости поликарбоната при температуре $T_2 = 25^\circ\text{C}$ (МПа), α — коэффициент линейного термического расширения ПК в стеклообразном состоянии ($\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5}$ 1/град). Отметим, что до достижения температуры стеклования ПК 150–155°C охлаждение растянутых образцов не должно сопровождаться появлением заметного напряжения $\sigma_{\text{терм}}$. Поэтому величина $\sigma_{\text{терм}}$ должна мало зависеть от температуры термдеформирования, что и наблюдается на рис. 3 (кривая 3). Но если подставить в формулу (7) T_1 , равную температуре стеклования ПК, расчетная величина $\sigma_{\text{терм}}$ составит приблизительно 14 МПа, что выше измеренных нами значений ($\sigma_{\text{охл}} - \sigma_{\text{деф}}$) = 10–11 МПа (рис. 3). Вероятно, это связано с некорректным использованием постоянных значений E и α . Однако постоянство $\sigma_{\text{терм}}$ подтверждает сделанное выше предположение о малом вкладе в остаточные напряжения деформационной составляющей. Означает ли это, что остаточные напряжения в изделиях, термоформованных при температурах 180–200°C равны 10–11 МПа? Можно только предположить, что их уровень не превышает этого значения.

Далее была проведена оценка уровня остаточных напряжений в термоформованных образцах различными методами, описанными в монографии [5]. Результаты этих исследований приведены на рис. 4.

Кривая 1 на рис. 4 описывает зависимость термической усадки, определенной при длительном нагревании термдеформированных образцов в свободном состоянии при температуре выше температуры стеклования ПК. Эти условия обеспечивают переход структуры полимера в равновесное (исходное) состояние за счет сокращения длины образцов. Движущей силой этого перехода яв-

ляется напряжение, которое в [5] рекомендуется рассчитывать по формуле, описывающей упругое деформирование:

$$\sigma_y = E \frac{\epsilon_y}{1 - \epsilon_y} \quad (8)$$

где ϵ_y — свободная термическая усадка (отн. единицы), E — модуль упругости ПК (МПа); σ_y — напряжение (МПа), необходимое для растяжения образца на $\epsilon = \epsilon_y / (1 - \epsilon_y)$ при нормальной температуре. Расчеты по формуле (8) дают значения напряжений σ_y , значительно превышающие величины максимальных напряжений на рис. 3. Это делает данную методику непригодной для оценки остаточных напряжений в ПК образцах.

Рис. 4. Зависимости термических усадок ϵ_{ty} (1), двойного лучепреломления Δl (2) и времен начала растрескивания в контакте с тестовой смесью τ_p (3) образцов листового поликарбоната, растянутых до $\lambda = 1,5$ и охлажденных до 25°C от температуры растяжения.

Кривая 2 на рис. 4 описывает зависимость величины двойного преломления Δl термдеформированных образцов, освобожденных от зажимов, от температуры их термдеформирования. Предельное значение Δl поликарбоната составляет 0,106 [9]. Значения Δl термдеформированных образцов меньше в 10–50 раз. Означает ли это, что все исследованные термоформованные изделия можно считать слабо напряженными? Вероятно, это заключение некорректно. Однако можно утверждать, что ПК образцы, термоформованные при температурах 180–200°C, напряжены в минимальной степени.

Кривая 3 на рис. 4 описывает зависимость времени начала растрескивания, ускоренного контактом с тестовой адсорбционно-активной жидкостью (жидкой смесью н-пропанола и 25 мас.% толуола, в которой толуол является адсорбционно-активным агентом, а н-пропанол — разбавителем [21]), от температуры термдеформирования.

Количество трещин, растущих перпендикулярно направлению растяжения образца, больше при более низких температурах или, правильнее будет сказать, при больших напряжениях.

По нашему мнению, эта методика является наиболее адекватной, так как механизмы растрескивания одинаковы и при контакте с тестовой жидкостью, и без нее при эксплуатации изделий из ПК. Но для количественной оценки остаточных напряжений необходимо провести тарировку: определить времена начала ускоренного растрескивания при различных внешних напряжениях, приложенных в исходном ПК образцам. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 5. Для определения допустимого напряжения нужно установить, какому напряжению соответствует «допустимое» время начала растрескивания ПК 3 мин (180 с) [21]. По аналогии с уравнением Журкова для долговечности, полученная зависимость приведена на рис. 5 в полулогарифмических координатах: $\ln t = f(\sigma)$.

Эта зависимость может быть описана экспоненциальным уравнением, аналогичным уравнению Журкова, так как долговечность полимеров связана со временем начала растрескивания, являющимся одной из начальных стадий разрушения полимера:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_{td} - \vartheta \sigma}{RN}} \quad (9)$$

где τ_p — измеренное время начала растрескивания поликарбоната (с); U_{td} — энергия активации разрушения, связанная с прочностью

химических связей поликарбоната, равная 150–160 кДж/(моль·К), при больших температурах может возрастать до 230 кДж/(моль·К) [26, 27 с.168]; σ – приложенное напряжение в Па, T – температура в градусах К, τ_0 – постоянная, связанная с частотой колебаний атомов молекул в тепловом движении, $\tau_0 \approx 10^{-12}$ – 10^{-14} с, θ – активационный объем разрушения в м³ – структурно-чувствительный параметр с размерностью объема; R – универсальная газовая постоянная.

Рис. 5. Зависимость времени начала растрескивания в контакте с тестовой смесью τ_0 образцов листового поликарбоната от внешних напряжений, приложенных к ним.

Пунктирные линии на рис. 4 указывают на допустимое время начала растрескивания (более 3 мин) [21], которое соответствует предельному допустимому напряжению (внешнему и/или остаточному) $[\sigma] \approx 10$ МПа.

Это позволяет количественно оценить остаточные напряжения, соответствующие точкам на кривой 3 рис. 4. На рис. 5 при температуре термомоформования 160°C (штриховые стрелки) остаточное напряжение приблизительно равно 12 МПа (выше допустимого), а при 170°C оно приблизительно равно 9 МПа (ниже допустимого). Эти реальные остаточные напряжения ниже напряжений в образцах, измеренных после их растяжения и охлаждения (кривая 1 на рис. 3): 10,5 и 14,5 МПа соответственно. Как указывалось выше, эта разница обусловлена упругим сокращением образцов при освобождении охлажденных образцов из зажимов установки. Соответственно при температурах термомоформования 180–200°C уровни реальных остаточных напряжений также ниже допустимого значения.

Заключение

Показано, что известную методику смачивания адсорбционно-активной смесью (н-пропанола с 25 % толуола) поверхности листового монолитного поликарбоната можно использовать не только для оценки качества изделий из поликарбоната, но и для количественной оценки уровня остаточных напряжений в них.

Установлено, что при обычно рекомендуемых температурах термомоформования (180–200°C) вклад термомоформования в формирование остаточных напряжений незначителен. Основное влияние на формирование остаточных напряжений в термомоформованных изделиях из поликарбоната оказывают условия охлаждения изделия, однако при этих температурах уровень остаточных напряжений не превышает допустимого значения (10 МПа).

Однако при неравномерном охлаждении и при низких температурах (160°C) на отдельных проблемных участках изделия могут возникать остаточные напряжения, превышающие допустимые значения и приводящие к ускоренному растрескиванию изделия.

Работа выполнена при поддержке государственной субсидии (базовая часть) № 496332017/54 от 1.02.2017 г. и ЗАО «ВИНГС-М».

Авторы выражают благодарность Липатову В.В. и Уманскому Д.З. за их участие в проведение экспериментов.

Литература

1. Америк В.В., Радзинский С.А., Золкина И.Ю. и др. Поликарбонат – анализ рынка и перспективы развития. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 10–13.
2. Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Хараев А.М., Микитаев А.К. Листовой атмосферостойкий светопрозрачный поликарбонат – новый материал авиационного остекления. – М.: Энциклопедический справочник «Все материалы». 2017. № 4. С. 28–33.
3. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М.: Химия. 1981. 215 с.
4. Гудимов М.М. Образование неориентированных трещин серебра в органическом стекле под действием внутренних растягивающих напряжений. // Авиационная промышленность. 1997. № 5-6. 13 с.
5. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: Изд. ЦИПКК АП. 1997. 260 с.
6. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебробойки» органические стекла. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 45–48.
7. Исаенкова Ю.А., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г. Исследование влияния эксплуатационных воздействий на свойства поликарбоната для деталей авиационного остекления. / В сб.: Материалы остекления в авиационной промышленности. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2016. С. 11.
8. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. Структурные параметры микротрещин, образующихся при растяжении поликарбоната на воздухе и в жидкой среде. // Высокомолек.соед. серия Б. 1989. Т.31. № 11. С. 715–718.
9. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. – М.: Изд. МИТХТ. 2014. 138 с.
10. Чернышев Г.Н. и др. Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах. – М.: Наука, 1996. 239 с.
11. Шарифутдинов Г.З., Мартынова Е.Д. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2011. 28 с.
12. Князев В.С., Кононова И.Б. Руководство к лабораторным занятиям по общей петрографии. – М.: Недра, 1991. 128 с.
13. Волков П.В. Диссертация на соискание уч. степени к.ф.-м.н. Развитие интерференционных и поляризационных методов измерения физических параметров твердых тел. – Н. Новгород.: Институт физики микроструктур РАН. 2008. 155 с.
14. Герасимов С.В. Применение метода фотоупругости для анализа остаточных напряжений в поликарбонатных дисках. // Прикладная механика и техн. физика. 2004. Т. 45. № 3. С. 176–180.
15. Чернышев Г.Н., Попов А.Л., Козинцев В.М. Полезные и опасные остаточные напряжения. // Природа. № 16. 2002. С. 17–24.
16. Gerasimov S.I. Photoelastic method for analyzing residual stresses in compact disks. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2004. Vol. 45, No 3. P. 453–456.
17. Ke J., Ma Y., Zhao C. Measurement of residual stresses by modern optical methods. // Proc. SPIE. 1985. Vol. 599. P. 216–223.
18. Pechersky M.J., Miller R.F., Vikram C.S. Residual stress measurement with laser speckle correlation interferometry and local heat treating. // Opt. Eng. 1995. Vol. 34. No.10. P. 2964–2971.
19. Vikram C.S., Pechersky M.J., Feng C., Engelhaupt D. Residual stress analysis by local laser heating and speckle correlation interferometry. // Exp. Techniques. 1996. Vol. 20. No. 6. P. 27–30.
20. ГОСТ 12020. Методы определения стойкости к действию химических сред.
21. Руководство по практической работе компании EVONIK-RÖHM GmbH. 2011. С. 7. (<http://orgsteklo-shop.ru/articles/>).
22. Власов С.В., Кулезнев В.Н., Марков А.В. Взаимосвязь гибкости макромолекул с энергией активации вытяжки термопластов // Высокомолек.соед. Серия А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2143–2148.
23. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. Технологические свойства термопластов (обзор) // Пластические массы. 1992. № 1. С. 5–13.
24. Шершнев М.А. Пневмо-вакуумформование. – М.: Профессия. 2010. 192 с.
25. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Ушакова О.Б. Основы технологии переработки пластмасс. / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия. 2004. 600 с.
26. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. – М.: Химия. 1975. 288 с.
27. Задорина Е.Н., Вишневецкий Г.Е., Зеленев Ю.В. О релаксационной природе процессов термической деструкции полимеров. // Высокомолек. соед. 1981. Т. А23, № 5. С. 1159–1165.