Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание.

Method for determination of temperature characteristics of the glass transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 1. Description.

А.С. ИВАНИЦКИЙ, А.А. КОРДО, Л.И. БОЙКО, О.В. ТОМЧАНИ

A.S. IVANITSKY, A.A. KORDO, L.I. BOYKO, O.V. TOMCHANI

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск
lab.em@technologiya.ru

Предложен способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа, основанный на сходстве последнего с динамическим механическим анализом.

A method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymer and polymer composite materials using dielectric analysis is proposed. The method is based on the similarity of the dielectric analysis with dynamic mechanical analysis.

Ключевые слова: полимер, полимерный композит, стеклование, температурные характеристики, диэлектрический анализ, динамический механический анализ.

Keywords: polymer, polymer composited, glass transition, temperature characteristics, dielectric analysis, dynamic mechanical analysis.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31

Введение

Несмотря на значительное влияние возникновения или прекращения сегментального движения (α -переход, α -процесс и т.п.) в полярных полимерах на их электрические свойства, диэлектрический анализ (ДЭА) для определения их температур стеклования получил довольно слабое распространение. Отсутствует и соответствующая нормативная база; отдельные попытки, предпринятые в направлении её создания, в частности, в виде обзора [1, pp.108–118], так и не дала результата. В то же время для подобных целей широко применяется имеющий серьёзное нормативное обеспечение динамический механический анализ (ДМА), который является близким аналогом ДЭА и уступает ему по некоторым показателям [1, p.23; 2, c.129–131].

Ограниченность использования ДЭА объясняется, главным образом, не наличием каких-либо теоретических проблем, а недостаточной ясностью по некоторым практическим аспектам его осуществления применительно к материалам с разной физико-химической структурой. Для улучшения этой ситуации в настоящей работе предложен способ оценки области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением ДЭА и рассмотрены основные вопросы, которые могут возникнуть при его осуществлении. Способ разработан, исходя из упомянутой аналогии ДЭА и ДМА, и опробован путем испытания ряда реальных материалов. Особенности опробования и полученные результаты описаны в следующей части публикации.

Основные положения

Применение ДМА для определения температуры стеклования полимерных материалов регламентируется значительным количеством нормативных документов, в том числе стандартами [3–8]. Из указанных в них вариантов ДМА непосредственными аналогами ДЭА являются те, которые, безотносительно к виду механической нагрузки (растяжение, изгиб и т.д.), используют вынужденные гармонические колебания с постоянными амплитудой и частотой.

При обоих видах анализа соблюдается линейная зависимость между воздействиями – электрическим (U) и механическим (N) напряжениями – и откликами на них – электрическим током (I) через испытуемый образец и механической деформацией (D) образца:

$$U = Y \cdot I;$$

$$N = M \cdot D.$$

Здесь Y и M – комплексные электрическая проводимость и динамический модуль соответственно. Они выражаются следующим образом:

$$Y = Y_{\Sigma}' + j Y'';$$

$$M = M' + j M'';$$

где Y_{Σ}' и Y'' – активная и реактивная (ёмкостная) проводимости, M' и M'' – модули упругости (накопления) и потерь, $j = \sqrt{-1}$.

Индекс „ Σ ” означает, что Y_{Σ}' – сумма слагаемых, обусловленных собственно поляризацией (Y') и сквозной проводимостью (G):

$$Y_{\Sigma}' = Y' + G.$$

Отношения компонентов Y и M равны тангенсам углов потерь – диэлектрических ($\text{tg}\delta_{\Sigma}$) и механических ($\text{tg}\delta_M$):

$$\text{tg}\delta_{\Sigma} = \frac{Y_{\Sigma}''}{Y_{\Sigma}'}, \quad \text{tg}\delta_M = \frac{M''}{M'}.$$

При этом δ_{Σ} , в отличие от δ_M , – не непосредственный фазовый сдвиг между воздействием и откликом, а угол, дополняющий этот сдвиг (φ_{Σ}) до 90° . Поэтому, если

$$M' = |M|\cos \delta_M; \quad M'' = |M|\sin \delta_M,$$

то

$$Y_{\Sigma}' = |Y|\cos\varphi_{\Sigma} = |Y|\sin \delta_{\Sigma}; \quad Y'' = |Y|\sin\varphi_{\Sigma} = |Y|\cos \delta_{\Sigma},$$

где $|M|$ и $|Y|$ – абсолютные величины M и Y.

И если мерой механической деформации является действительный компонент M, то «электрическая деформация» характеризуется мнимым компонентом Y.

Типичные зависимости Y', Y'' и $\text{tg}\delta = Y''/Y'$ от температуры (T) на фиксированной частоте при α -переходе изображены на рис. 1. На нём: T_1 и T_5 – температуры начала и окончания резкого роста Y'', а T_2 и T_3 – температуры максимумов $\text{tg}\delta$ и Y'. Такие графики получаются после учёта влияния G и при практическом отсутствии помех, искажающих результаты измерений и рассматриваемых далее особо.

Температурные зависимости электрических и механических характеристик имеют заметные различия. Так, если $M'(T)$ с температурой падает, то $Y''(T)$ растёт. При этом изменение M' может доходить до двух и более порядков величины, а Y'' обычно меняется не более, чем в несколько раз (и его графическое отражение не требует логарифмического масштаба). В соответствии с разным характером $M'(T)$ и $Y''(T)$ максимум $\text{tg}\delta_M$ имеет место при более

высокой температуре, чем максимум M'' , а максимум $\text{tg}\delta$ – при более низкой температуре, чем максимум Y' .

Тем не менее, характерные температуры α -процесса при ДЭА можно найти подобно тому, как это делается при ДМА. При этом наиболее предпочтительной в качестве температуры стеклования (T_g) выглядит T_1 . Она аналогична температуре начала резкого падения $M'(T)$, принимаемой в большинстве указанных стандартов за «основную» температуру стеклования. Температуры T_2 и T_3 , как и температуры максимумов $\text{tg}\delta_M$ и M'' , могут служить дополнительными характеристиками области стеклования. Их, особенно T_3 , как показано ниже, удастся найти не у всех материалов. Ещё более неопределённой зачастую является T_5 . Поэтому, как и при ДМА, от её использования в качестве характеристики области стеклования целесообразно отказаться.

Рис. 1. Типичные зависимости $Y'(T)$, $Y''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ на фиксированной частоте при α -переходе.

Описанное уточнение выбора T_g представляется необходимым, поскольку до настоящего времени нет устоявшегося мнения на этот счёт. За неё принимаются заметно различающиеся между собой температуры максимумов фактора диэлектрических потерь (совпадает с T_3), как в упомянутом обзоре и [2, с.148], и $\text{tg}\delta$, как в [9], и температура, близкая к T_5 [10]. Это существенно затрудняет сопоставление результатов даже диэлектрических способов и не может считаться приемлемым. Кроме того, как отмечалось, названные температуры можно определить не всегда.

Влияние сквозной проводимости G растёт с нагревом и способно не только увеличить температуры максимумов Y'_Σ и $\text{tg}\delta_\Sigma$, но и привести к исчезновению этих максимумов. Поэтому G следует измерить на постоянном токе (при $Y' = Y'' = 0$), параллельно с диэлектрическими измерениями, и вычесть из Y'_Σ . При этом в расчёт следует принимать «остаточную» величину G , полученную не ранее, чем через 15–20 с после подачи напряжения. Аналогичным образом учитывается вклад сквозной электропроводности и в диэлектрические потери [2, с.69; 11, с.21].

Типичная температурная зависимость G при α -переходе в координатах $\lg G(1/T_0)$, где T_0 , К, – абсолютная температура, изображена на рис. 2. При $T < T_5$ она неплохо описывается уравнением Аррениуса и аппроксимируется ломаной линией. Температура излома $T_4 = T_0' - 273$, °С, является ещё одной характеристикой области стеклования, отражающей значительное воздействие сегментального движения и на G . Как правило, $T_4 \leq T_1$.

Рис. 2. Типичная зависимость $\lg G(1/T)$ полимера при α -переходе.

Данных по рис. 1 и 2, в целом, достаточно для определения температур, характеризующих α -процесс. Переход от них к аналогичным зависимостям компонентов комплексных удельной проводимости и/или диэлектрической проницаемости и к удельной проводимости постоянному току не требуется. Поэтому не нужны и точные сведения о геометрических форме и размерах образцов и электродов. Исключением может быть разве что ситуация, когда

используемое оборудование рассчитано на выдачу результатов измерения только в виде указанных характеристик.

Значения температуры стеклования одного и того же материала, определённые разными способами, как правило, различаются. Они не совпадают даже при использовании разных вариантов ДМА и, тем более, у способов, базирующихся на различных физических принципах. Поэтому и T_1 – T_4 , чаще всего, будут отличаться от величин, найденных другими способами. Это, в частности, подтверждается данными [1, pp.115–116; 6].

Режим испытаний

Основными показателями режима испытаний по описываемому способу являются:

- закон и скорость изменения температуры;
- напряжение на образце;
- частота диэлектрических измерений.

При их выборе было бы желательно опираться на соответствующие положения всех указанных стандартов. К сожалению, они (исключая разве что [4] и его отечественную модификацию [8]) различаются настолько, что делают подобную задачу трудноразрешимой. Поэтому авторы ограничились документами [3, 4] и [5 (Verfahren C)], имея в виду, помимо прочего, что первые два из них успели пройти достаточно длительную проверку практикой, а третий касается электроизоляции, являющейся одной из важнейших областей применения полимеров. Требования этих стандартов тоже не совсем совпадают, но все-таки позволяют ввести некое единообразие.

В общем случае достаточно линейного изменения температуры со скоростью (V_T) 1, 2 и 5°С/мин. При этом 1°С/мин, как в [3], обеспечит испытание ненаполненных полимеров, 5°С/мин, как в [4] – композитов и 1–2°С/мин, как в [5], – электроизоляционных материалов. Поскольку изменение температуры за счёт её подъёма обычно проще, чем при её снижении, нагрев следует предпочесть охлаждению. Выбор верхней температуры испытания, как и при ДМА, следует выполнять по тепловым свойствам материала. Она обычно не должна заметно превышать предельную температуру кратковременной эксплуатации и, тем более, вызывать заметную термодеструкцию.

Нагрузка образца согласно [3–5] не должна нарушать линейную связь между механическими напряжениями N и деформацией D . Точно так же должна сохраняться пропорциональность между напряжением U на образце и током I через него. Но если при ДМА чаще ограничивают допустимую деформацию, то при ДЭА удобнее ограничивать напряжение. С этой точки зрения амплитуда переменного и величина постоянного напряжений порядка 10 В представляются подходящими вплоть до толщины образца ≈ 50 мкм (средняя напряжённость электрического поля ≤ 200 кВ/м).

Измерительную частоту, как и при ДМА, следует выбирать равной 1 Гц. Такая величина предусматривается и в упомянутых обзоре и [10]. При другой частоте результат измерения необходимо экстраполировать к 1 Гц, используя коэффициент частотного сдвига (как в случае ДМА) или то обстоятельство, что зависимости частот проявления характерных точек α -перехода от температуры, особенно на его начальной стадии, неплохо описываются уравнением Аррениуса (и графически изображаются прямыми). Следует отметить, что отличие измерительной частоты от 1 Гц во избежание чрезмерных ошибок экстраполяции, как правило, не должно выходить за пределы 1–2 порядков величины. Поэтому, например, данные ДЭА, приведённые в [9] и полученные по результатам измерений на частотах 10^3 и 10^4 Гц, могут быть недостаточно корректными.

В части допустимых отклонений от режима испытаний требования названных стандартов также не совсем одинаковы. Тем не менее, с их учётом можно принять: погрешность измерения температуры образца и разность температур электродов – не более 0,5%; погрешности установки частоты и амплитуды переменного и величины постоянного напряжений – не более 1%; погрешность V_T – до 10–15 % от заданной.

Пределы и погрешности электрических измерений

Необходимые пределы измерений диэлектрических характеристик удобнее оценить применительно к $|Y|$ и δ_Σ ($|\varphi_\Sigma|$), а для G – непосредственно.

В исходном состоянии плоский образец полярного полимера толщиной до 1–2 мм при диаметре электродов 50 мм имеет ёмкость (C) ≥ 30 пФ, что на частоте 1 Гц соответствует величине $Y'' \approx 200$ пСм. При этом обычно $\text{tg}\delta \geq 0,005$, т.е. $\delta_\Sigma \geq 0,3^\circ$, $|Y| \approx Y''$ и $Y'_\Sigma \geq 1$ пСм, а $G \leq 0,1$ пСм, и её вкладом в Y'_Σ можно пренебречь. На эти показатели и следует ориентироваться с некоторым запасом при выборе нижних пределов измерения. А поскольку для $|Y|$ и G речь фактически идёт об электрометрических измерениях с их специфическими требованиями, большой запас нежелателен. Так что нижние пределы по $|Y|$ и G можно установить равными 100 и 0,1 пСм соответственно. Для δ_Σ достаточно нижнего предела $\approx 0,25^\circ$.

С нагревом все характеристики (исключая, естественно, $|\varphi_\Sigma|$) увеличиваются. Особенно растут Y'_Σ и G , причем $G \rightarrow Y'_\Sigma$. Рост Y'' (и C) чаще всего, как упоминалось, не превышает нескольких раз. В результате образец превращается в объект с преимущественно активной проводимостью, у которого $Y'_\Sigma \approx |Y|$ и $\delta_\Sigma \rightarrow 90^\circ$ ($|\varphi_\Sigma| \rightarrow 0^\circ$). Изучение при повышенных температурах, в том числе и при опробовании способа, электропроводности постоянному току различных полимерных материалов на образцах разной толщины показало, что, как правило, $G < 1$ мСм. Так что верхний предел 10 мСм для G и $|Y|$ в любом случае представляется достаточным. При значениях $\delta_\Sigma > 50^\circ$ резко растёт погрешность вычисления Y'' по его косинусу. Поэтому его верхний предел следует ограничить этой величиной, а далее измерять $|\varphi_\Sigma|$ (с вычислением Y'' по его синусу).

Погрешности определения T_1 – T_4 , очевидно, зависят, главным образом, от точности измерения температуры. При этом погрешности по Y' , Y'' , $\text{tg}\delta$ и G важны лишь настолько, насколько они способны отразиться на этих температурах. Поэтому для первых трёх характеристик в области α -релаксации представляются допустимыми погрешности до 15–20%. Для G , определяемой прямым измерением и используемой при вычислении Y' , погрешность целесообразно установить, исходя из технических возможностей. В рассматриваемой области температур G достаточно велика (≥ 10 нСм), так что погрешность $\leq 1\%$ вполне допустима.

Помехи для ДЭА

Реально на дипольно-сегментальную поляризацию и сквозной ток могут накладываться другие процессы, в той или иной степени искажающие температурные зависимости Y' , Y'' , $\text{tg}\delta$ и G , по сравнению с рис. 1 и 2. Как и неучтённая G , они могут увеличить погрешности определения искомых температур либо даже воспрепятствовать их определению. Основными причинами таких помех для конкретного образца могут быть:

- наличие статического заряда и/или электретное состояние;
- наличие летучих полярных примесей;
- незавершённость структурообразования;
- макροструктурные неоднородности.

Часть из них сказывается и на результатах ДМА, но большинство специфично только для ДЭА.

Под статическим зарядом и электретным состоянием [2, с. 90–97, 103–105] в данном случае подразумевается не результат целенаправленного воздействия на образец, а побочный эффект, возникший при его изготовлении и/или подготовке к испытанию. При увеличении температуры происходит разряд и/или деполяризация образца с ускорением роста G и, как правило, влиянием на результаты диэлектрических, особенно самых низкочастотных, измерений. Поэтому необходима нейтрализация этих факторов путём предварительного нагрева образца с замкнутыми электродами, как минимум до области стеклования.

Летучими полярными примесями могут быть сорбированная вода, остатки растворителей и т.п. Поляризуясь вместе с основным материалом образца, а зачастую и оказывая на него пластифицирующее и/или диссоциирующее действие, они влияют, в первую очередь, на $Y''(T)$, хотя обычно также увеличивают Y' и G . Их можно устранить достаточно интенсивной сушкой образца перед испытанием.

Незавершённость физико-химических процессов структурообразования ведёт к их продолжению в ходе испытаний с негативным влиянием на все характеристики. При этом, в частности, могут нарушиться монотонность хода Y'' и G при $T < T_5$ и появиться

дополнительные максимумы на $Y'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$. Поэтому технология изготовления образца должна обеспечивать исключение подобных явлений. В противном случае необходима его соответствующая предварительная термообработка.

Как видно, рассмотренные помехи устраняются полностью или в значительной степени, причем одним и тем же, по сути, приемом – нагревом. Поэтому их нейтрализацию можно совместить, подобрав подходящий температурно-временной режим.

Макροструктурные неоднородности означают наличие в образце областей, имеющих разные диэлектрическую проницаемость и/или проводимость: аморфной и кристаллической фаз, матрицы и наполнителя, компонентов полимерной смеси и т.п. В некоторых случаях это приводит к существованию двух и более α -переходов (α' , α'' и т.д.), и характеристики стеклования остаётся находить либо для них всех, либо для одного из них, например, самого низкотемпературного или наиболее интенсивного.

Невысокая кристалличность практически не мешает определению характеристик α -перехода. Но с её увеличением и, соответственно, уменьшением доли аморфной фазы интенсивность α -релаксации ослабевает. Об этом свидетельствуют данные для ДМА [1, pp. 97–99], так и ДЭА [11, с. 90–91]. В пределе этот процесс может быть подавлен настолько, что правильное определение T_c станет невозможным.

Наполнители, будучи в своем большинстве полярными, влияют на величины как измеряемых параметров, так и характеристических температур. При этом играют роль их электрические свойства, количество, вид и характер распределения по объёму образца. При наличии таких сведений воздействие наполнителя можно оценить расчётом [11, с.118–128]. Дисперсные неоднородности, как и слои наполнителя, ориентированные вдоль электрического поля, обычно не препятствуют нахождению T_c . Но при поперечной ориентации слоёв оно возможно только у материалов, которые имеют в области стеклования общую проводимость слоёв полимера, заметно меньшую по абсолютной величине, чем аналогичная характеристика наполнителя.

Макροструктурные неоднородности часто оказывают на результаты ДЭА и более серьёзное влияние, связанное с возникновением миграционной (она же – Максвелла–Вагнера, межслоевая и др.) поляризации [12, pp. 33–36]. При этом роль неоднородностей могут играть и блокирующие контакты образцов с электродами [11, с.13], вызывающие специфическую разновидность такой поляризации – электродную [1, p.111].

Миграционная поляризация обусловлена накоплением носителей заряда у границ «полимер-неоднородности», где образуются так называемые барьерные слои с пониженной проводимостью, и возникает при достаточно большой сквозной электропроводности основного материала образца. Её интенсивность, определяемая общей величиной заряда, который накапливается за полупериод переменного напряжения, падает с частотой и растёт с температурой (и электропроводностью). Эта поляризация, накладываясь на дипольно-сегментальную, способна создать существенные препятствия определению искомых температурных характеристик.

Проявляется миграционная поляризация, начиная с некоторой температуры, в виде быстрого роста Y'' (и C) и $\text{tg}\delta$. В пределе, измеряются только параметры последовательного соединения барьерных слоёв. При этом, в силу очень малых толщин этих слоёв, измеренные значения Y'' и C многократно увеличиваются. Правда, при блокирующих контактах или поперечных по отношению к полю слоёв наполнителя на начальном этапе, пока сквозная электропроводность полимера ещё недостаточно велика и образец можно приблизительно представить последовательным соединением ёмкости и большого сопротивления, Y'' и C , измеренные по параллельной схеме замещения, довольно резко падают. При этом C на более низкой частоте может оказаться меньше, чем на более высокой.

Интенсивность электродной поляризации иногда удастся снизить за счёт улучшения контакта образцов с электродами (вплоть до создания их напылением металла в вакууме). Но в общем случае остаётся только возможность выполнения ДЭА на повышенной (≤ 100 Гц) частоте, когда интенсивность миграционной поляризации уже достаточно мала, с последующей экстраполяцией результата к частоте 1 Гц.

Следует подчеркнуть, что влиянию миграционной поляризации в наименьшей степени подвержена начальная, относительно низкотемпературная, стадия α -перехода. Так что и с этой точки зрения обоснованный выше выбор $T_c = T_1$ наиболее оптимален.

Оценка достоверности экспериментальных данных

Нейтрализация первых трёх рассмотренных помех позволяет свести их общее влияние к некоторому минимуму. В результате этого графики $\lg G(1/T_0)$ обычно приобретают вид, соответствующий рис. 2. Но остальные температурные зависимости при наличии миграционной поляризации могут значительно отличаться от приведённых на рис. 1.

Искажение $Y'(T)$, $Y''(T)$ и $\lg \delta(T)$ не означает полной непригодности этих графиков или хотя бы их начальных участков для нахождения температур $T_1 - T_3$ и, в особенности, первой из них. Но для внесения ясности в этот вопрос необходима оценка достоверности полученных данных с физической точки зрения. Для этого диэлектрические измерения следует выполнить ещё на двух частотах, отличающихся от основной в пределах одного-двух порядков величины, результаты измерения Y'' представить в виде значений ёмкости $C = Y''/2\pi f$, где f – частота, а из остальных характеристик использовать $\lg \delta(T)$ (Y' , из-за более высокой температуры её максимума, заметно чувствительнее к названным искажениям).

Полученные данные могут считаться достаточно достоверными, если при одной и той же температуре ёмкость на большей частоте не превышает её значения на меньшей, а начало резкого подъёма C и максимум $\lg \delta$ с ростом частоты смещаются к более высоким температурам. При этом вид кривых $C(T)$ и $\lg \delta(T)$ на всех частотах приблизительно одинаков. Для дополнительной оценки служат величины кажущихся энергий активации, рассчитанные по частотным зависимостям T_1 и T_2 . Они могут заметно различаться, но, тем не менее, должны быть ≥ 100 кДж/моль. Дополнительными свидетельствами достоверности являются выполнение упомянутого неравенства $T_4 \leq T_1$ и значения энергий активации электропроводности при $T > T_4$ такого же порядка величины.

Описанным образом подтверждается и отсутствие дополнительных структурных изменений в образце при испытании.

Выводы

Предложен способ оценки температурных характеристик области стеклования полимерных и полимерных композиционных материалов с применением ДЭА. Он разработан на базе аналогии ДЭА и ДМА и учитывает реальные особенности испытуемых материалов. Обоснован выбор в качестве T_c температуры начала резкого подъёма Y'' (и C). Сформулированы основные требования к режимам испытаний и испытательному оборудованию и критерии оценки достоверности результатов испытаний.

Данный способ может значительно расширить практику использования ДЭА для определения T_c материалов на полимерной основе, что, в конечном счёте, послужит созданию соответствующего нормативного документа.

Литература

1. Assignment of the glass transition/Rickey J.Seylor, editor/ASTM special technical publication 1249. – Baltimore: MD.1994. – 310 p.
2. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия. 1988. – 160 с.
3. ASTM E1640-13 Standard test method for assignment of glass transition temperature by dynamic mechanical analysis.
4. ASTM D7028-07 Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA).
5. DIN EN 61006:2004 Elektroisolerstoffe – Prüfverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur.
6. BS EN 6032:2015 Aerospace series. Fibre reinforced plastics. Test method. Determination of glass transition temperatures.
7. ГОСТ Р 56753-2015 (ISO 6721-11:2012) Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 11. Температура стеклования.
8. ГОСТ Р 57739-2017 Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа.
9. Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х., Лушейкин Г.А., Аристов В.М. Определение температуры стеклования эпоксид-силоксановой композиции термическими методами анализа. // Пластические массы. – 2017, №7–8, с. 34–37.
10. Патент РФ 2540933. Способ определения температуры стеклования полимерных композиционных материалов на основе тетразола/ Кастро Р.А., Лушин Е.Н.; Бюл. изобрет., 2015, 4.
11. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б.И.Сажина, 3-е изд. – Л.:Химия, 1986. – 224 с.
12. Ku Chen C., Liepins R. Electrical properties of polymer. – Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1987. – 390 p.