

УДК 621.791:678.029.43

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ОДНОТИПНИХ ПОЛІЕТИЛЕНІВ, СФОРМОВАНИХ ПІД ДІЄЮ ПОСТІЙНОГО МАГНЕТНОГО ПОЛЯ

В. Л. ДЕМЧЕНКО¹, М. В. ЮРЖЕНКО²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ;

² Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Досліджено структурну організацію, термомеханічні та експлуатаційні характеристики зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100, отриманих під дією постійного магнетного поля ($B \sim 1$ Т) та за його відсутності. Методом ширококутової рентгенографії показано, що дія поперечного постійного магнетного поля на розплав однотипних поліетиленів під час їх зварювання призводить до формування орієнтованої структури зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії цього поля, що поліпшує термомеханічні та експлуатаційні характеристики отриманих зварних з'єднань. Формування зварного з'єднання під дією поздовжнього магнетного поля призводить до погіршення його фізико-механічних характеристик через протидію силового поля, яке виникає під час зварювання і нівелює вплив магнетного поля.

Ключові слова: поліетилен, зварне з'єднання, структурна організація, термомеханічні властивості, експлуатаційні характеристики.

Внаслідок прогресу в сучасному полімерному матеріалознавстві стрімко поширились термопластичні полімери в різних галузях промисловості: будівельній, хімічній, медичній, радіотехнічній та електронній, харчовій тощо [1]. Такі полімери добре формуються, їх легко фарбувати, вони мають низьку густину, високу хімічну стійкість, задовільні діелектричні властивості.

Для складних конструкцій із термопластичних полімерів суттєве значення має спосіб з'єднання окремих деталей. На сьогодні серед сучасних високопродуктивних способів з'єднання елементів полімерних конструкцій одним із найперспективніших і розповсюдженіших є контактнотеплове зварювання, здатне забезпечити значну надійність і тривалість експлуатації виробу [2].

Під час виготовлення зварного з'єднання відбувається ціла низка фізико-хімічних перетворень полімерів: змінюється текучість розплаву, орієнтаційна кристалізація, перекристалізація, рекристалізація і навіть часткова деструкція, внаслідок чого формується структура зварного з'єднання. Якщо враховувати складність цих процесів, зрозуміло, що отримати з'єднання з морфологією, цілком ідентичною вихідному матеріалу, практично неможливо. Тому фізико-механічні властивості зварних з'єднань завжди відмінні від аналогічних характеристик вихідного полімерного матеріалу [3].

Сьогодні провідні закордонні та українські науковці продовжують пошуки способів підвищення якості зварних з'єднань термопластичних полімерів і поліпшення їх експлуатаційних властивостей. Для цього під час зварювання різними способами (нагрітим інструментом, ультразвуком тощо) перспективно застосувати магнетне поле. Такий інноваційний підхід – використання впливу постійного магнетного поля на зварювання термопластичних полімерів – дає змогу отримувати

Контактна особа: В. Л. ДЕМЧЕНКО, e-mail: dvaleriyl@ukr.net

вати полімерні з'єднання з поліпшеними структурою та фізико-механічними показниками внаслідок орієнтації та ущільнення елементів структури зварного з'єднання [4, 5]. Технологію зварювання полімерних матеріалів під дією постійного магнетного поля (із застосуванням неодимових магнетів) можна використати у виробництві при з'єднанні виробів із термопластичних полімерів, зокрема труб невеликого діаметра, листів і деталей конструкцій. Тому мета роботи – комплексно дослідити структурну організацію, термомеханічні та експлуатаційні властивості зварних з'єднань однотипних поліетиленів ПЕ-80–ПЕ-80 і ПЕ-100–ПЕ-100.

Матеріал та методика досліджень. Для виконання зварювальних робіт під дією постійного поперечного та поздовжнього до осі зварювання магнетного поля використовували модельні об'єкти – полімерні матеріали, виготовлені з двох марок технічного поліетилену високої густини з різною мінімальною довготривалою міцністю (МДМ), а саме: ПЕ-80 ($M_{\text{біомодальна}} 300000 \text{ g/mol}$, густина $0,953 \text{ g/cm}^3$, МДМ 8 МПа) і ПЕ-100 ($M_{\text{біомодальна}} 300000 \text{ g/mol}$, густина $0,960 \text{ g/cm}^3$, МДМ 10 МПа), згідно з ДСТУ Б В.2.7-73.

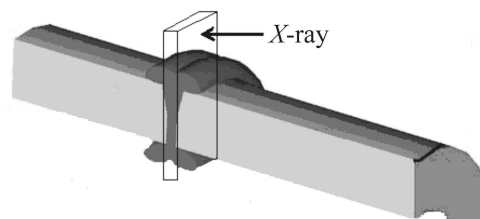
Експериментальні зварювальні роботи модельних об'єктів ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100 з поперечним перерізом 8×8 та 8×25 mm виконували традиційно – нагрітим до температури 200°C інструментом “встик” за тиску осадження $0,2$ МПа упродовж 60 s. Технологічна пауза 3 s. Час охолодження під тиском 6 min. Зварювали та охолоджували модельні об'єкти до температури навколишнього середовища безпосередньо під дією поперечного та поздовжнього магнетного поля та за його відсутності. Джерелом постійного магнетного поля були два неодимові магнети. Відстань між ними регулювали так, щоб індукція магнетного поля становила 1 Т.

Особливості структурної організації поліетиленів марок ПЕ-80 і ПЕ-100 та їхніх зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100 вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана “на проходження” первинного пучка випромінювання крізь досліджуваний зразок.

Гетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) зазначених полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щілинним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняють умову нескінченної висоти первинного пучка [6]. Профілі інтенсивності нормували на об'єм розсіювання рентгенівських променів і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком. Всі рентгеноструктурні дослідження виконували в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ні-фільтром, при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Для дослідження структури зі зварного з'єднання вирізали зразки завтовшки 1 mm (рис. 1).

Рис. 1. Модель зварного з'єднання із поліетиленів.

Fig. 1. Model of a polyethylene welded joint.



Термомеханічну поведінку досліджуваних полімерних систем вивчали за допомогою приладу ТМА Q400 ЕМ виробництва компанії TA Instruments (США), сертифікованого згідно з міжнародним стандартом ISO 9001:2000, в атмосфері сухого повітря в режимі температурної модуляції 5°C зі швидкістю нагрівання 5°C/min у температурному діапазоні від 30 до 250°C . Використовували індентор

циліндричної форми з плавненого кварцу діаметром $2,1 \pm 0,1$ mm. Встановлене навантаження індентора на зразок $0,1$ МПа. Точність вимірювання температури $\pm 0,01^\circ\text{C}$, деформації $\pm 0,01$ μm .

Експлуатаційні характеристики поліетиленів марок ПЕ-80 і ПЕ-100 та їх зварних з'єднань вивчали шляхом механічних випробувань за одновісного розтягу, згідно з вимогами ДБН В.2.5-41, зі швидкістю 50 mm/min за нормальних умов на розривній машині FP-10 (Німеччина).

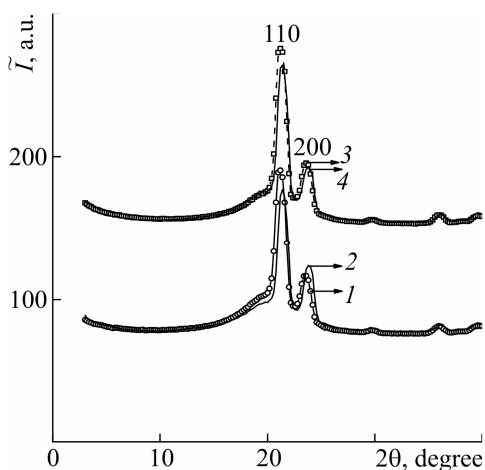


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми окремих поліетиленів ПЕ-80 (1), ПЕ-100 (3) та зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 (2), ПЕ-100–ПЕ-100 (4).

Fig. 2. Wide-angle X-ray diffractograms (WAXD) of PE-80 (1), PE-100 (3) and of their PE-80–PE-80 (2), PE-100–PE-100 (4) welded joints.

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків поліетиленів марок ПЕ-80, ПЕ-100 та зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 і ПЕ-100–ПЕ-100 показав, що всі вони мають аморфно-кристалічну структуру, на що вказують дифракційні максимуми при $2\theta_{\text{max}} = 21,2, 23,6, 29,7$ та $36,7^\circ$ на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{\text{max}} \approx 21,0^\circ$ (рис. 2).

Оцінювали відносний рівень кристалічності (X_{cr}) досліджуваних полімерних систем за методом Метьюза [7]:

$$X_{\text{cr}} = Q_{\text{cr}}(Q_{\text{cr}} + Q_{\text{am}})^{-1} \cdot 100,$$

де Q_{cr} – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{\text{cr}} + Q_{\text{am}}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання $2\theta_1 \dots 2\theta_2$, в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру. Виявили, що для поліетиленів ПЕ-80 та ПЕ-100 він майже однаковий і становить 56 і 57% відповідно.

Аналіз дифракційних кривих індивідуальних поліетиленів ПЕ-80 і ПЕ-100 та їх зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 і ПЕ-100–ПЕ-100 виявив, що під час зварювання відбувається плавлення кристалітів з їх подальшою рекристалізацією та одночасною орієнтацією у зварному з'єднанні під дією силового поля. Про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційного максимуму в площині (200), кутове положення $2\theta_m$ якого на дифрактограмах становить $23,6^\circ$, і зменшення інтенсивності дифракційного максимуму в площині (110), $2\theta_m = 21,2^\circ$.

Оцінювали ефективний розмір кристалітів полімерних матеріалів за методом Шеррера [8]:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_{\text{max}})^{-1},$$

де K – стала, пов'язана з формою кристалітів (за невідомої їх форми $K = 0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму. Виявили, що середнє значення $L \approx 7,2$ nm для ПЕ-80 і ПЕ-100 та $7,3$ і $7,6$ nm для зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100 відповідно (для обчислень використовували дифракційні максимуми при $2\theta_{\text{max}} = 21,2$ і $23,6^\circ$). Обчислені розміри кристалітів за окремими дифракційними максимумами для кожного зразка наведено в табл. 1. Видно, що для обох зварних з'єднань характерне їх зростання.

Шляхом аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками поліетиленів марок ПЕ-80, ПЕ-100 та їх зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 і ПЕ-100–ПЕ-100, наведених у вигляді графіків залежності як I від q

(рис. 3), так і $s^3\tilde{I}$ від s^3 згідно з працями [9, 10], де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що всі зразки характеризуються гетерогенною структурою, тобто в їхньому об’ємі існує контраст електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – її локальне і середнє значення). Це свідчить, що в об’ємі присутні щонайменше два типи областей гетерогенності з різною локальною електронною густиною ρ .

Таблиця 1. Структурні та експлуатаційні характеристики індивідуальних поліетиленів ПЕ-80 і ПЕ-100 та їх зварних з’єднань ПЕ-80–ПЕ-80 і ПЕ-100–ПЕ-100

Зразок	Ступінь кристалічності (ШКРРП), %	Розмір кристалітів L ($2\theta_{\max} = 21,2^\circ$), nm	Розмір кристалітів L ($2\theta_{\max} = 23,6^\circ$), nm	Міцність за розриву, МПа	Відносна міцність за розриву, %
ПЕ-80	56	7,2	7,2	19,6	100
ПЕ-100	57	7,2	7,2	23,1	100
Зварне з’єднання ПЕ-80–ПЕ-80	–	7,4*	7,2*	Розрив по основному матеріалу ПЕ-80	> 100
Зварне з’єднання ПЕ-100–ПЕ-100	–	8,0*	7,2*	Розрив по основному матеріалу ПЕ-100	> 100

* Розмір кристалітів зварного з’єднання, структуру якого досліджували у напрямку, вказаному на модельному об’єкті (рис. 1), за результатами ШКРРП.

Водночас інтерференційний максимум у вигляді “плеча”, який характеризує періодичність розміщення в просторі (в об’ємі полімеру) однотипних за густиною областей гетерогенності (кристалітів і аморфних областей), спостерігаємо на всіх профілях інтенсивності досліджуваних зразків (рис. 3). Середнє значення періоду D чергування в просторі цих областей (відстань між найближчими центрами), згідно з рівнянням Брегга з урахуванням “закону синуса” для малих кутів ($2\sin\theta = \sin 2\theta = 2\theta$) [7],

$$D = \lambda/2\theta_m,$$

для систем ПЕ-80 та ПЕ-80–ПЕ-80 становить ~ 27 nm, а для ПЕ-100 та ПЕ-100–ПЕ-100 – ~ 36 nm.

Оцінювали ефективний розмір існуючих областей гетерогенності в об’ємі зразків індивідуальних поліетиленів ПЕ-80, ПЕ-100 та їх зварних з’єднань шляхом визначення діапазону гетерогенності l_p [9, 10]. Він безпосередньо пов’язаний із середнім діаметром областей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$):

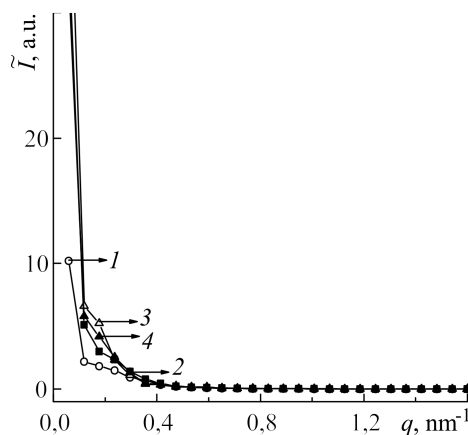


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання зразків ПЕ-80 (1), ПЕ-100 (3) та зварних з’єднань ПЕ-80–ПЕ-80 (2), ПЕ-100–ПЕ-100 (4).

Fig. 3. Small-angle X-ray scattering intensity profile patterns of PE-80 (1), PE-100 (3) and their PE-80–PE-80 (2), PE-100–PE-100 (4) welded joints.

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle + \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де φ_1, φ_2 – об'ємні частки областей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Виявлено, що l_p досліджуваних полімерних систем має найбільше значення для зварного з'єднання ПЕ-100–ПЕ-100 (табл. 2).

Таблиця 2. Структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , nm	Q' , a.u.
ПЕ-80	16	5,6
ПЕ-100	18	7,3
ПЕ-80–ПЕ-80	19	7,3
ПЕ-100–ПЕ-100	24	6,8

Для напівкількісної оцінки відносно рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їх інваріанта Порода Q' [11]:

$$Q' = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq,$$

який незалежний (інваріантний) від форми областей гетерогенності та безпосередньо пов'язаний з середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho_2 \rangle$) в об'ємі двофазової системи:

$$Q' \propto \langle \Delta \rho_2 \rangle,$$

де $\langle \Delta \rho_2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1, φ_2 і ρ_1, ρ_2 – об'ємні частки і електронні густини областей гетерогенності ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) у двофазовій системі. З порівняння значень інваріанта Q' для досліджуваних полімерних систем (табл. 2) видно, що відносний рівень гетерогенності структури у зварному з'єднанні ПЕ-100–ПЕ-100 займає проміжне значення між індивідуальними полімерами ПЕ-80 та ПЕ-100, а зварне з'єднання ПЕ-80–ПЕ-80 має таке ж значення Q' , як і для ПЕ-100.

Встановлено, що зміна структурної організації зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100 впливає на їхні експлуатаційні характеристики. Відносна міцність зварних з'єднань за розриву вища порівняно з індивідуальними полімерами (див. табл. 1).

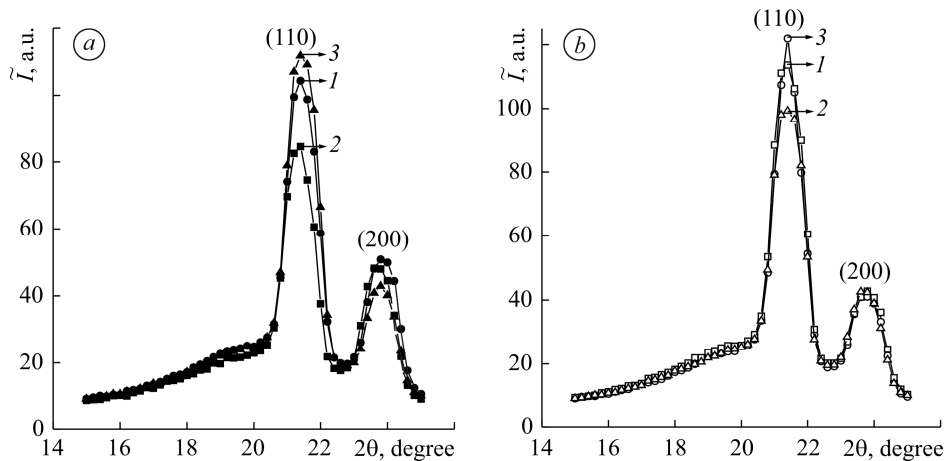


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 (а) та ПЕ-100–ПЕ-100 (б), отриманих за відсутності (1) і під дією поперечного (2) та поздовжнього (3) магнетного поля.

Fig. 4. WAXD of PE-80–PE-80 (a) and PE-100–PE-100 (b) welded joints received without (1), and with the effect of perpendicular (2) and parallel (3) magnetic field.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100, отриманих за відсутності та під дією постійного магнетного поля (рис. 4), показав, що під впливом поперечного магнетного поля на розплав однотипних поліетиленів під час зварювання утворюється орієн-

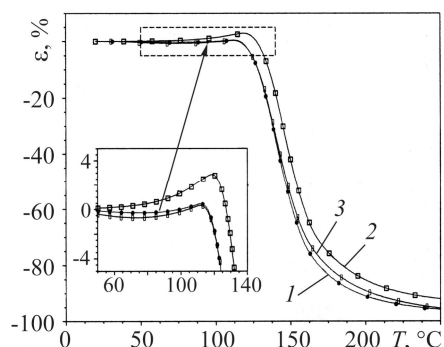
тована структура зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії цього поля, внаслідок чого поліпшуються фізико-механічні характеристики зварних з'єднань. На це вказує зміна інтенсивності максимуму в площині (110). Поздовжнє магнетне поле при формуванні зварного з'єднання протидіє силовому, внаслідок чого експлуатаційні характеристики матеріалу погіршуються. На це вказує незначне підвищення інтенсивності максимуму в площині (110).

Поряд із вивченням впливу постійного магнетного поля на структурну організацію зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80 та ПЕ-100–ПЕ-100 дослідили дію цього поля на їхню термомеханічну поведінку.

З термомеханічних кривих зварного з'єднання ПЕ-80–ПЕ-80 (рис. 5) видно, що поперечне до осі зварювання постійне магнетне поле чинить значний вплив на характеристики зразка, оскільки його температура плавлення суттєво зростає (до 122°C) порівняно з температурою плавлення зразка зварного з'єднання (113°C), сформованого без дії такого поля. Істотно збільшується й термічне розширення, що може свідчити про релаксацію внутрішніх напружень, які виникають під час зварювання.

Рис. 5. Термомеханічні криві зварних з'єднань ПЕ-80–ПЕ-80, отриманих за відсутності (1) і під дією поперечного (2) та поздовжнього (3) магнетного поля.

Fig. 5. Thermomechanical curves of PE-80–PE-80 welded joints received without (1), and with the effect of perpendicular (2) and parallel (3) magnetic field.



Натомість суттєвого впливу поздовжнього до осі зварювання постійного магнетного поля на термомеханічну поведінку зварних з'єднань не спостерігаємо. Це, ймовірно, можна пояснити протидією силового поля, яке виникає під час зварювання й нівелює вплив магнетного поля.

За результатами механічних випробувань на одновісний розтяг встановлено, що міцність за розриву зварного з'єднання ПЕ-80–ПЕ-80, сформованого під дією поперечного до осі зварювання постійного магнетного поля, становить 22,41 МПа, а під дією поздовжнього – 18,99 МПа, причому міцність зварного з'єднання за його відсутності – 19,73 МПа.

ВИСНОВКИ

Комплексно досліджено структурні, термомеханічні та експлуатаційні характеристики двох типів поліетиленів ПЕ-80 та ПЕ-100 та їх зварних з'єднань, отриманих традиційним методом зварювання пластмас нагрітим інструментом “встик”. Запропоновано наукове пояснення підвищеної міцності зварних з'єднань подібних термопластів порівняно з міцністю індивідуальних полімерів. Виявлено, що під час зварювання двох поліетиленів збільшується розмір кристалітів і текстуризація полімеру у зварному з'єднанні, що сприяє підвищенню його міцності й термічної стійкості. Встановлено вплив постійного магнетного поля на структуру та фізико-механічні властивості зварних з'єднань однотипних поліетиленів під час їх зварювання. Показано, що дія поперечного постійного магнетного поля на розплав однотипних поліетиленів під час зварювання призводить до утворення орієнтованої структури зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії магнетного поля, що поліпшує його фізико-механічні характеристики. Формування зварного з'єднання під дією поздовжнього магнетно-

го поля призводить до їх погіршення, що пояснюється протидією силового поля, яке виникає при зварюванні й нівелює вплив магнетного поля. Це підтверджено результатами механічних випробувань і термомеханічного аналізу.

РЕЗЮМЕ. Исследованы структурная организация, термомеханические и эксплуатационные характеристики сварных соединений ПЭ-80–ПЭ-80 и ПЭ-100–ПЭ-100, полученных под действием постоянного магнитного поля ($B \sim 1$ Т) и в его отсутствие. Методом широкоугольной рентгенографии показано, что действие поперечного постоянного магнитного поля на расплав однотипных полиэтиленов в процессе сварки приводит к формированию ориентированной структуры сварного соединения, ось текстуры которого совпадает с направлением действия этого поля, что улучшает термомеханические и эксплуатационные характеристики полученных сварных соединений. Формирование сварного соединения под действием продольного магнитного поля приводит к ухудшению его физико-механических характеристик, что объясняется противодействием силового поля, которое прикладывается при сварке и нивелирует влияние магнитного поля.

SUMMARY. Structural peculiarities, thermomechanical and performance properties of PE-80–PE-80 and PE-100–PE-100 welded joints received with and without the effect of constant magnetic field ($B \sim 1$ T) have been investigated. Using the wide-angle X-ray diffraction method it is shown that the effect of the perpendicular constant magnetic field on the melts of polyethylene specimens of the same type during their welding causes the formation of aligned structure, where the axis has the same direction as the magnetic field action. This also causes improvement of the weld thermomechanical and mechanical properties. The formation of the welded joint under the effect of the parallel magnetic field leads to the deterioration of its physicomechanical characteristics that is explained by the opposing effect of the force field that is applied under welding and levels the magnetic field effect.

1. Юхневский П. И., Широкий Г. Т. Строительные материалы и изделия: Учеб. пособие. – Минск: УП “Технопринт”, 2004. – 476 с.
2. Комаров Г. В. Соединения деталей из полимерных материалов: Уч. пос. – СПб.: Профессия, 2006. – 592 с.
3. Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes’ welds / A. Galchun, N. Korab, V. Kondratenko, V. Demchenko, A. Shadrin, V. Anistratenko, M. Iurzhenko // Nanoscale Research Letters. – 2015. – **10**. – P. 138–149.
4. Нестеренко Н. П., Мельничук Е. Е., Танцюра Т. П. Влияние внешнего магнитного поля на стабильность надмолекулярной структуры полимеров в зоне соединения при ультразвуковой сварке // Матер. 31 Междунар. конф. “Композиционные материалы в промышленности” (6–10 июня 2011 г.). – Ялта, 2011. – С. 134.
5. Термомагнітна модифікація мікрогетерогенної структури лінійного поліетилену / В. М. Костянюк, Т. П. Танцюра, О. А. Хомік, Л. М. Патеї // Вісн. Київськ. ун-ту: Сер. фіз.-мат. науки. – 2003. – № 2. – С. 352–357.
6. Kratky O., Pilz I., and Schmitz P. J. Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – **21**, № 1. – P. 24–34.
7. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
9. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod’s law // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, № 1. – P. 70–73.
10. Perret R. and Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – **247**. – S. 835–843.
11. Porod G. General theory // Small-angle X-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.

Одержано 17.02.2016