

УДК 541.64 : 539.3

ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Прокончук Н. Р., Кренив В. В., Резлер Р. Я.,
Беспалов А. А., Коржавин Л. Н., Баранов В. Г.,
Френкель С. Я.*

Показано, что термомеханическая спектроскопия в термомеханических исследованиях возможна лишь при линейном изменении температуры во времени. Предложен принцип и описаны конструктивные особенности линейного программатора температуры. Изучено термомеханическое поведение двенадцати волокон из полимеров различного химического строения. Установлена возможность изучения энергетике соответствующих процессов благодаря смещению температурного положения релаксационных переходов вследствие изменения скорости нагрева и величины задаваемой нагрузки при термомеханических испытаниях.

Выявление интенсивности взаимодействия внешнего поля с вынужденным движением молекулярных групп различно при разной природе воздействия, и возможность разделения элементарных релаксационных процессов зависит от разрешающей способности конкретного метода исследования и прибора. При изучении частотных характеристик в акустической области [1] для получения полной информации требуется перекрыть диапазон частот, соответствующий 10–12 декадам, что возможно только на нескольких установках, при этом очень неудобно и затруднительно сопоставление экспериментальных данных. В случае использования наиболее распространенного метода изучения температурных зависимостей параметров на одной или нескольких частотах [2] возникает вопрос о выборе именно того диапазона частот, в котором необходимо производить измерения, исходя из того, что при использовании низких (высоких) частот релаксационные максимумы смещаются в сторону низких (высоких) температур и накладываются друг на друга; при этом снижается разрешающая способность акустических методов. Следовательно, изучение релаксационных переходов квазистатическими методами представляет определенный теоретический и практический интерес [3].

Целью данной работы является доказательство возможности изучения спектра множественных релаксационных переходов, имеющих место в полимерах, с помощью термомеханического метода из зависимостей $\varepsilon=f(T)$ и $\sigma=f(T)$, где ε — относительная деформация образца, %, σ — напряжение, возникающее в образце, кг/мм^2 . Известно [4–13], что термомеханический метод в обоих воплощениях уже нашел широкое применение для изучения таких классических явлений, как плавление, стеклование, размягчение, морозостойкость, побочные химические реакции при нагреве. Однако спектр множественных переходов не удавалось однозначно разрешить вследствие нелинейного изменения температуры во времени. Равномерное (если считать $C_p(T)$ постоянной вплоть до температуры плавления) накопление энергии системой (подъем температуры с постоянной скоростью) позволяет последовательно включать в действие механизмы того или иного перехода в сопоставимых условиях. При нелинейном подье-

ме температуры можно выделить несколько линейных участков с различной скоростью изменения температуры, на которых будут различны динамика и характер протекания релаксационного процесса. Это обстоятельство может привести к появлению точек излома чисто термокинетического происхождения [14] на кривой $\epsilon(T)$, которые ошибочно будут приняты за переходы. Кроме того, выявление перехода возможно только тогда, когда скорость релаксационного процесса сопоставима со скоростью подъема температуры [14], поэтому на участках с высокой скоростью изменения температуры реально существующие переходы могут быть не обнаружены.

Таким образом, интерпретация термомеханического поведения полимера и природы релаксационных явлений, происходящих в нем, в случае

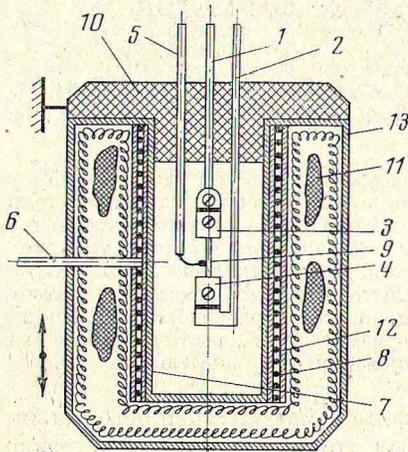


Рис. 1. Конструкция рабочей камеры:

1 — штанга рабочей камеры; 2 — штанга неподвижного зажима; 3 — подвижный зажим; 4 — неподвижный зажим; 5, 6 — дифференциальные термопары; 7 — внутренняя стенка камеры; 8 — нагревательный элемент; 9 — образец; 10 — крышка; 11 — теплоизоляция; 12 — изолирующие прокладки; 13 — корпус камеры

нелинейного изменения температуры чрезвычайно затруднена. Термомеханическая спектрометрия в истинном значении этих слов стала возможной как один из квазистатических вариантов релаксационной спектрометрии лишь благодаря разработке в ИВС АН СССР прецизионного линейного программатора температуры [15].

Известно [16], что нелинейность динамической характеристики объекта регулирования обычно вызвана тем, что при изменении температуры по заданной программе в широком диапазоне существенно меняется обобщенная постоянная времени как объекта, так и всей системы регулирования. Поэтому для получения строгой линейной характеристики температура — время необходимо не только регулировать мощность, подводимую к объекту, но и определенным образом корректировать ее в процессе нагревания.

Линейное изменение температуры во времени в рабочей камере предлагаемого прибора обеспечивается за счет поддержания постоянного теплоподвода автоматической системой регулирования с коррекцией при помощи дифференциальной термопары. Постоянный теплоподвод осуществляется созданием заданного для данной скорости нагревания неизменной величины перепада температуры между внутренней стенкой камеры прибора и собственно камеры ΔT в условиях непрерывного подъема температуры от ее первоначального значения T_0 до конечной температуры T_k . Конструкция рабочей камеры (рис. 1) позволяет добиться того, что компенсация теплопотерь в окружающую среду при повышении температур от T_0 до T_k лишь незначительно влияет на величину перепада температур ΔT . Внутри рабочей камеры создается, таким образом, тепловой режим практически без обмена с окружающей средой, если пренебречь потерями тепла через штанги для крепления зажимов и термопару. Однако, учитывая, что скорость нагрева достаточно велика (0,5–20 град/мин), такими потерями можно пренебречь.

Программное регулирование температурного режима объекта *1* осуществляется блоком управления *3*, выполненным на базе электронного потенциометра ЭПВ-2, на вход которого поступает сигнал от регулирующей термопары *2* (рис. 2, *а*). Исполнительный узел *4*, который связан с блоком управления, воздействует на объект регулирования *1*. Ввод программы осуществляется «задатчиком» *5*, на который поступает сигнал от модулятора длительности импульсов *8*. Скорость подъема температуры устанавливается выбором соответствующей частоты генератора импульсов постоянной длительности *9*, которые поступают на модулятор. На модулятор подается также сигнал от дифференциальной термопары *6*, предварительно усиленный усилителем *7*. Таким образом, на задатчик поступают

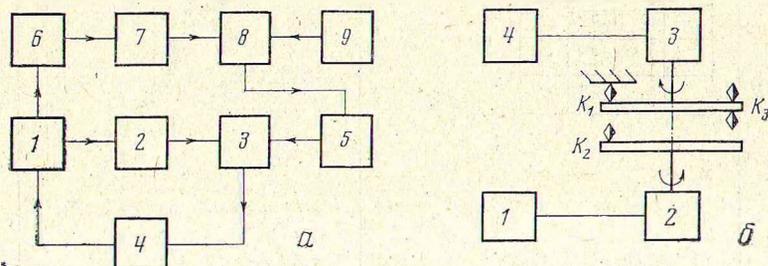


Рис. 2. Структурная схема линейного программатора температуры (*а*) и схема модулятора длительности импульсов (*б*)

импульсы, длительность которых корректируется в зависимости от сигнала дифференциальной термопары. Изменение сигнала дифференциальной термопары, вызванное отклонением величины перепада температуры ΔT от задаваемой, приводит в действие систему коррекции, управляющую длительностью импульса сигнала, подаваемого на задатчик, возвращая систему к постоянному значению перепада температур. Для повышения точности работы корректирующего устройства возможно применение батареи дифференциальных термопар, расположенных по высоте рабочей камеры прибора.

Конструктивно задатчик представляет собой установочную шкалу электронного потенциометра ЭПВ-2, перемещаемую электродвигателем *3* с помощью шестеренчатой передачи. Сигнал на электродвигатель подается от модулятора длительности импульсов через константы K_1 и K_2 (рис. 2, *б*). Контакт K_1 закреплен неподвижно на корпусе прибора. Контакт K_2 расположен на диске, который закреплен на валу электродвигателя *2*. Второй диск, расположенный параллельно первому на некотором расстоянии от него, закреплен на валу двигателя *3*. Электродвигатели *2* и *3* установлены в вертикальном положении таким образом, что оси их вращения, а также оси вращения обоих дисков совпадают. Контакт K_3 , находящийся на втором диске, при подаче сигнала на электродвигатель *3* поочередно замыкает контакты K_1 и K_2 . Сигнал на электродвигатель *3* подается от генератора импульсов постоянной длительности *4*, в качестве которого использовано типовое программное реле времени типа ВС-10. Контакт K_2 перемещается в зависимости от поворота электродвигателя *2*, на который поступает усиленный усилителем *1* сигнал от дифференциальной термопары. Это приводит к изменению расстояния между контактами K_1 и K_2 и, следовательно, к изменению длительности импульсов, подаваемых контактами на исполнительные реле.

Изучение термомеханических свойств проводили на приборе, описанном в [17]. Измерение величин относительной деформации при снятии термодформационных кривых и напряжения в образце в режиме изометрического нагрева осуществляли по схеме компенсационного электрического динамометра по разбалансу мостовой схемы емкостного преобразо-

вателя в электромеханической системе обратной связи сельсинного датчика с упругим элементом — калиброванной пружиной. Исследования проводили как в статическом, так и в динамическом режимах *. Линейное изменение температуры задавали с помощью программного регулятора температуры. Величины относительного удлинения или напряжения в образце и температуры измеряли прибором ЭПП-09М с двумя температурными диапазонами 0—300 и 0—600°. Максимальная ошибка измерений напряжения, деформации и температуры не более 1%. Линейность не ниже 1%.

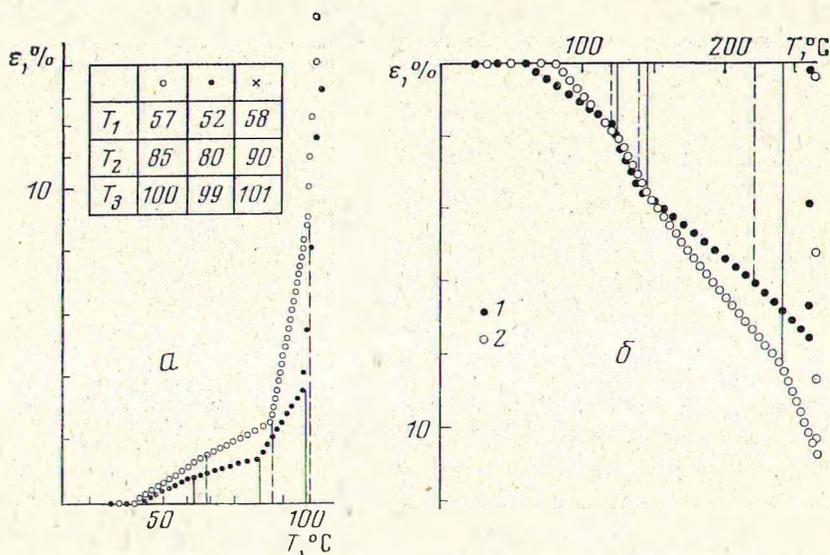


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов ударопрочного ПС при нагрузке 0,1 (светлые точки), 0,05 кг/мм² (темные точки) (а) и зависимости температурного положения релаксационных переходов от скорости подъема температуры 6 (1) и 12 (2) град/мин (б) для образцов полиэтилентерефталата, кресты — данные ультразвуковой спектроскопии

Для выявления возможностей использования термомеханического метода при линейном подъеме температуры были проведены сравнительные исследования температурного положения релаксационных переходов в ударопрочном ПС термомеханическим методом и методом ультразвуковой спектроскопии [18]. Результаты исследования приведены на рис. 3, а. Изменение величины $d\varepsilon/dT$ в точке излома (рис. 3, а) принимали за температуру соответствующего релаксационного перехода, отвечающего изменению степени подвижности функциональных групп, сегментов макромолекул и движений в элементах надмолекулярных структур. Как видно из рисунка, температурные положения релаксационных переходов, выявленные сравниваемыми методами, хорошо соответствуют друг другу. При изменении же условий испытаний (величины задаваемого напряжения и скорости подъема температуры) температурное положение релаксационных переходов смещается (рис. 3, б). Таким образом, независимо от вида импульса воздействия полимерная система на разные величины импульса отвечает разными участками своего релаксационного спектра, что и выражается в смещении температурного положения релаксационного перехода. Это в полной мере соответствует принципу введения «стрелки действия» [14] и еще раз подтверждает релаксационную природу пара-

* Под статическим режимом следует понимать испытания при постоянной скорости подъема температуры с возможностью изменения величины начальной задаваемой нагрузки. В динамическом режиме неизменной остается величина начальной задаваемой нагрузки, а испытания проводятся с различными скоростями подъема температуры. Строго говоря, оба варианта измерений по-прежнему следует относить к категории квазистатических.

метра $d\varepsilon/dT$, обусловленную тем, что температурный коэффициент линейного расширения твердых тел α входит в полную производную $d\varepsilon/dT$ дважды: за счет собственно теплового расширения и за счет температурной зависимости податливости (т. е. модуля упругости). Кроме того, экспериментально показано (рис. 4), что для изучения релаксационных явлений наряду с термомеханическим можно пользоваться и изометрическим тестом.

Термомеханическая спектрометрия открывает дополнительные возможности исследования природы релаксационных явлений и положений и миграции релаксационных переходов в полимерах, а значит и изучения энергетики соответствующих процессов.

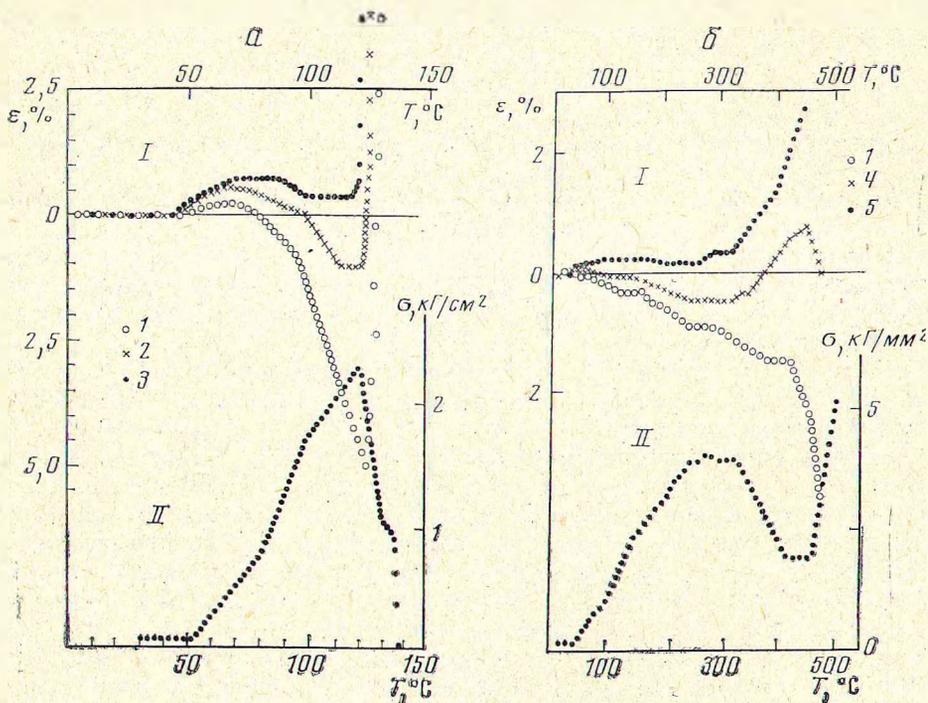
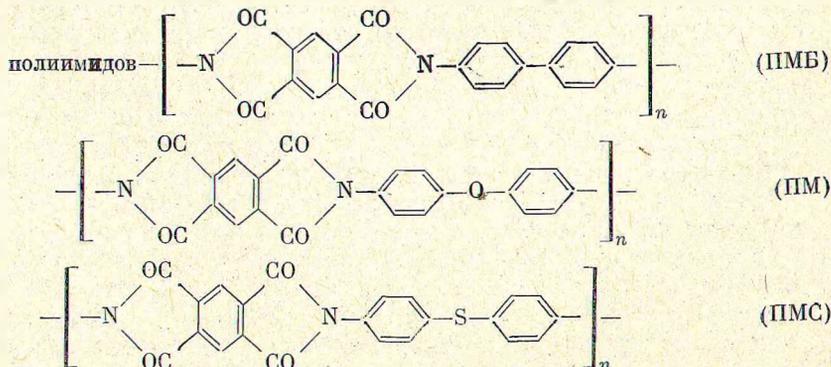
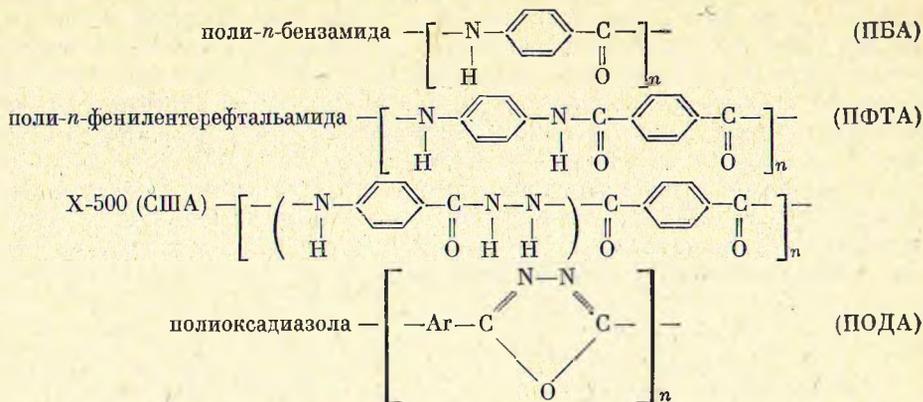


Рис. 4. Термомеханические кривые для ПЭНД-II (а) и арамида ПМ (б) в режимах: I — термомеханических испытаний и II — изометрического нагрева при нагрузке 1 (1); 2 (2); 3,5 (3); 5 (4) и 10 кг/мм² (5)

Нами было изучено термомеханическое поведение высокоориентированных полимерных волокон на основе наиболее распространенных гибкоцепных полимеров: полиэтилена низкого давления (ПЭНД-I), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликапроамида (ПКА);



и термостойких высокопрочных и высокомодульных волокон:



и вниивлона, а также полиэтиленовых «суперволокон», полученных методом ориентационного отверждения (ПЭНД-II) [19].

Температурные положения релаксационных переходов и соответствующие им величины относительной деформации сведены в таблицу.

В качестве примера приведем подробное рассмотрение двух полимерных волокон ПЭНД-II и полиимида — ПМ. На рис. 4 представлены термомодеформационные кривые при трех заданных напряжениях и кривые изометрического нагрева.

В случае ПЭНД-II в температурном интервале от 10 до 140° можно выделить следующие релаксационные переходы: переход, связанный с возникновением относительной деформации образца в области 30–50°, переходы в областях температур 60–90° и 95–125°, а также переход, связанный с разрушением образца в области 122–144°. Выделенные переходы относятся к высокотемпературной области, так называемой области α_c -релаксации [20]. Отнесение температур переходов произведено в соответствии с номенклатурой Бойера [21]. На основании исследований, проведенных в последнее время, известно, что α -переход складывается из нескольких самостоятельных релаксационных процессов ($\alpha, \alpha', \alpha''$ и т. д.), различающихся по механизму и энергиям активации, хотя Баркли и Мак-Крам [22] считают, что причиной возникновения множества переходов в области α_c -релаксации является нарушение структуры кристаллитов в условиях воздействия механического поля. Считается, что α_c -релаксационные переходы связаны с процессами, происходящими в кристаллических областях [2, 23–25]. Молекулярная подвижность при α_c -переходах вызывается движением петель в складках, вращательно-поступательным движением цепей, образующих складки, перекристаллизацией, переориентацией дефектных областей и в конечном счете определяет область релаксационных явлений вблизи $T_{пл}$ полимера. Наличие выделенных переходов подтверждается кривой изометрического нагрева. Области α_c -перехода, выделенные различными методами, не позволяют провести интерпретацию полученных кривых, хотя область α_c -перехода, выделенная при низких частотах, составляет 47–60°.

Более сложная картина получается для полиимида ПМ. Как видно из рис. 4, б, на кривой 1, например, можно выделить 6 переходов: 40, 120–160, 250–290, 380–426, 460 и ~490°. Существование этих переходов подтверждается также изменением характера поведения функции напряжения от температуры. Так как изучению релаксационных переходов в полиимиде ПМ посвящается достаточно большое число работ, представлялось целесообразным сопоставить температурные положения зарегистрированных переходов с литературными данными. О существовании перехода в области 80° указывалось в работах [26, 27]. Этот переход связывался с вращательными колебаниями *n*-оксифениленовых групп. Темпе-

Значение $\varepsilon = f(T)$

Полимер	Точки излома функции $\varepsilon = f(T)$ *											
	47	63	76	100	114	124	125	126	426	460	490	500
ПЭНД-II	0	+0,5	+0,5	0	-1,0	-1,0	+1,25	+30				
	40	70	85	122	124							
ПЭНД-I	0	+0,48	+0,48	+2,6	+10							
	50	102	130	163	200	207	208					
ПКА	0	-3,6	-6,6	-8,25	-8,25	-5,25	+11,0					
	50	76	106	233	236							
ПЭТФ	0	-0,5	-2,2	-12,5	+6,0							
	20	40	50	120	160	250	290	380	426	460	490	500
ПМ	0	-0,10	0	-0,35	-0,35	-0,95	-0,95	-1,47	-1,47	-2,40	-5,0	
	30	110	220	280	300	320	340	364	404	436	476	490
ПМС	+0,05	+0,14	+0,14	+0,27	+0,49	+0,49	+1,1	+4,2	+24	+31	+31	
	50	60	120	150	240	250	290	300	320	330	470	
ПМ-Б	0	-0,21	-0,21	-0,40	-0,40	-0,76	-0,76	-0,86	-0,86	-1,1	-1,1	
	70	80	105	110	230	240	405	410	430	480		
ПБА	0	-0,11	-0,11	-0,27	-0,27	-0,11	-0,11	-0,27	-0,27	-1,62		
	40	50	160	140	220	225	260	280	285	360		
Винилон	0	-0,27	-0,27	-0,216	-0,216	-0,27	-0,27	-0,32	-0,5	-0,5	420	
	30	54	100	170	326	400	427	456	465	486	460	-2,7
ПОДА	0	-0,18	-0,18	-0,6	-2,15	-4,6	-4,6	-1,5	+1,35	+1,35		
	70	80	100	105	136	180	280	350	430	476		
ПФТА	0	+0,11	+0,11	+0,22	+0,22	+0,50	+2,16	+3,1	+3,1	+2,15		
	50	70	110	140	172	200	232	330	345	355		
Х-500	0	-0,22	-0,22	-0,60	-0,60	-0,92	-0,92	-1,21	-4,0	-4,0		

* В числителе — температура, при которой функция $\varepsilon = f(T)$ претерпевает излом, в знаменателе — значение относительной деформации образца, соответствующую этой температуре.
 Примечания: Приведенные в таблице данные соответствуют приложенному напряжению $\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$ и скорости подъема температуры 6 град/мин .
 Знак + соответствует удлинению, знак - — усадке образца.

ратурный переход релаксационного типа при 120–160° интерпретируется различными исследователями по-разному. В работе [26] предполагается, что данный переход связан с движением плоскостей, аналогично тому, как это имеет место в графите. Авторами [27], однако, такое объяснение отвергается, и этот переход связывается с вращением групп в остатках полиамидокислоты (ПАК). Такого же мнения придерживаются авторы [28, 29]. Вместе с тем в работе [30] считают, что у полиимида ПМ при 140° существует β -переход, обусловленный колебаниями фенильных ядер относительно связей N—C_{ар} и C_{ар}—O. В более поздней работе [31] полагают, что β -релаксация наблюдается у всех полиимидов и связана с подвижностью отдельных группировок основной цепи и ее квазиравновесной конформацией. Таким образом, анализ имеющихся литературных данных не позволяет сделать однозначных выводов о механизме молекулярной подвижности, имеющей место в полиимидах при температурах 120–160°. В соответствии с [32] в ПМ имеются два высокотемпературных перехода — при 270 и 400°. Первый из них на основании [33] можно было бы объяснить циклизацией незациклизованных звеньев ПАК. Однако нам представляется более вероятным в этой области температур (250–290°) переход ПАК в высокоэластическое состояние, так как расчетная T_c полиамидокислоты ПМ, согласно [34], равна $242 \pm 15^\circ$. Не исключено при этом, что после размягчения остатков ПАК, присутствующих в образцах полиимидных волокон ПМ, происходит их доимидизация. Второй высокотемпературный переход (380–426°), по мнению авторов настоящей работы, связан с переходом ПМ в высокоэластическое состояние, T_c ПМ $\sim 403^\circ$. Нами показано также наличие еще двух переходов в области высоких температур. Первый, в области 460°, мы относим к «дополнительному» размягчению за счет плавления сохранившихся наиболее совершенных микропаракристаллитов, играющих роль узлов хоземанновской «суперсетки» [35], а второй $\sim 490^\circ$ — к структурированию полиимида ПМ. Последний переход уже явно нерелаксационной природы, а вызывается химическими превращениями (деструкцией и сшивкой).

Термомеханический метод кроме выявления температурных диапазонов релаксационных переходов позволяет оценивать также их энергии активации, так как температуры областей переходов изменяются в зависимости от внешнего напряжения, приложенного к образцу (рис. 4). Нами были рассчитаны энергии активации процессов разрушения полимерных волокон ПМ и ПЭНД-II, а также процесса стеклования ПМ. Определение энергии активации процессов разрушения проводили по зависимости $T_{\text{разруш}} = f(\sigma)$ (рис. 4) известного уравнения Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}$$

τ_0 принимали равным 10^{-13} сек. Время разрушения материала τ при данной температуре в условиях температурно-силового воздействия находили по критерию Бейли [36] графическим путем и проверяли в соответствии с рекомендациями работы [37]. Его величина составила для ПМ и ПЭНД-II — 5740 и 1820 сек. соответственно. В результате расчетов были получены энергии активации процесса разрушения U_0 для ПМ — 60,4 и ПЭНД-II 28 ккал/моль. Неожиданно высокие значения U_0 для ПМ связаны, по-видимому, с тем, что в области температур разрушения материал структурирован (в температурном интервале 20–200° U_0 ПМ равно 45 ккал/моль).

Энергия активации процесса стеклования ПМ была рассчитана из зависимости $T_c = f(\sigma)$ (см. рис. 4, б). Время перехода в высокоэластическое состояние τ составляло ~ 1000 сек., значение $\tau_0 \approx 10^{-5}$ сек. было принято на основании данных работы [36]. Энергия активации процесса стеклования ПМ составила 25 ккал/моль. Полученная величина энергии акти-

вазии стеклования хорошо согласуется со значением, приведенным в работе [38].

Таким образом, термомеханические методы на самом деле позволяют удобным образом регистрировать релаксационные переходы, определяемые и более привычными методами. Однако термомеханические методы обладают тем привлекательным преимуществом, что они очень просты. Релаксационный характер регистрируемых эффектов наиболее убедительно доказывает миграция точек перехода и термомеханических кривых в целом при изменении скорости нагрева (рис. 3, б). Что касается «лишних» (т. е. нерелаксационных) переходов, то уже дело вкуса считать это недостатком или положительным свойством термомеханических методов.

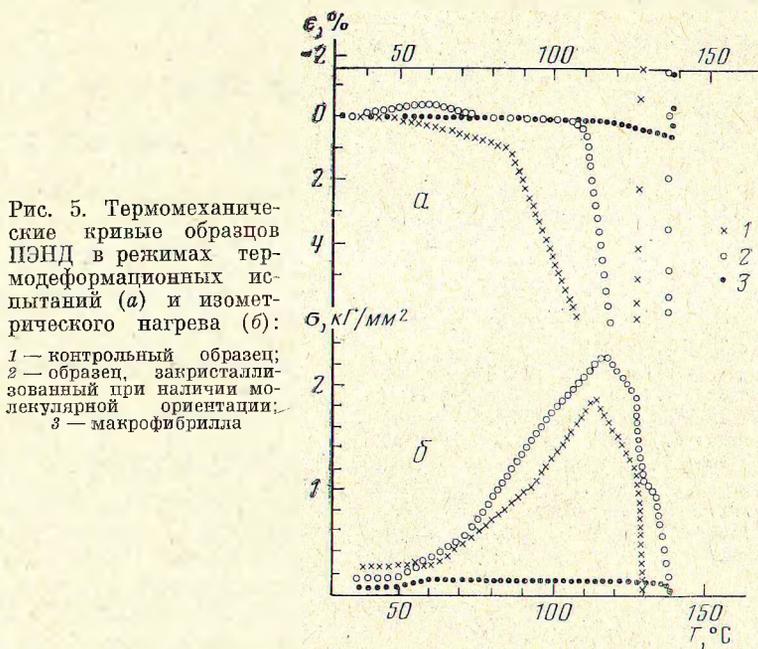


Рис. 5. Термомеханические кривые образцов ПЭНД в режимах термомеханических испытаний (а) и изотермического нагрева (б):

1 — контрольный образец;
2 — образец, закристаллизованный при наличии молекулярной ориентации;
3 — макрофибрилла

Регистрация этих «лишних» переходов обусловлена, разумеется, самим существом методов: широкой вариацией температуры при отсутствии (в явном виде) частотных характеристик; ясно, что в этих условиях вряд ли возможно остаться в рамках действия принципа температурно-временной эквивалентности (ТВЭ; [14], гл. I и II). Заметим в связи с этим, что и «обычные» методы релаксационной спектроскопии при выходе за рамки ТВЭ начинают регистрировать эффекты нерелаксационной природы.

Однако, вряд ли чувствительность термомеханических методов к любым переходам можно отнести к их недостаткам. Некоторые интерпретационные осложнения (связанные с дискриминацией нерелаксационных переходов) компенсируются дополнительной информацией. Ограничимся одним примером (рис. 5). В работе [39] именно термомеханическим путем нам удалось выявить не только наличие кристаллов с распрямленными цепями в полиолефиновых суперволокнах, но и исследовать поведение макрофибрилл, в значительной мере представляющих собой жесткую каркасную структуру из таких кристаллов, плавящуюся вблизи теоретической $T_{пл}$ и практически не проявляющую (как и должно быть!) никаких релаксационных свойств на сегментальном уровне, вплоть до температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Horigo, S. Onogi, C. Nokayama, K. Yamamoto*, J. Appl. Phys., 22, 996, 1951.
2. *И. И. Перепечко*, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 296.
3. *Р. Ф. Бойер*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Ф. Бойера, «Мир», 1968, стр. 8.
4. *В. А. Каргин, Ю. М. Малинский*, Докл. АН СССР, 72, 4, 1950.
5. *В. А. Каргин, Т. И. Соголова*, Ж. физ. химии, 23, 530, 551, 1949.
6. *Дж. М. О'Рейли, Ф. Е. Карац*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Ф. Бойера, «Мир», 1968, стр. 60.
7. *Р. Д. Эндрус*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 300.
8. *G. W. Miller*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1831, 1975.
9. *Г. Л. Слоимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов*, Механика полимеров, 1966, 738.
10. *W. Schell, R. Simha, J. J. Aklonis*, J. Macromolec. Sci., A3, 1297, 1969.
11. *J. M. Roe, R. Simha*, J. Mater. Sci., 3, 193, 1974.
12. *S. Lee, R. Simha*, Macromolecules, 7, 909, 1974.
13. *R. S. Wilson, S. Lee, R. F. Boyer*, Macromolecules, 6, 914, 1973.
14. *Г. М. Баргенов, Ю. В. Зеленев*, Курс физики полимеров, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1976.
15. *Р. Я. Резлер, А. А. Беспалов*, Авт. свид. 533920; Бюлл. изобретений, 1976, № 40, стр. 129.
16. *С. Г. Герасимов*, Теоретические основы автоматического регулирования тепловых процессов, «Высшая школа», 1967, стр. 203.
17. *А. П. Рудаков, Н. А. Семенов*, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
18. *Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., B17, 98, 1975.
19. *В. Г. Баранов, В. В. Кренев, С. Я. Френкель*, Физика твердого тела, 17, 1550, 1975.
20. *А. Вудворт, Д. Сойер*, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
21. *R. F. Boyer*, Rubber. Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
22. *C. R. Backley, N. G. McCrum*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 6369, 1971.
23. *K. H. Illers*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1966.
24. *K. M. Sinnott*, J. Appl. Phys., 37, 3385, 1966.
25. *Док. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассагма*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Ф. Бойера, «Мир», 1968.
26. *R. M. Ikeda*, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
27. *G. A. Bernier, D. E. Kline*, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
28. *L. E. Amborsky*, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 2, 189, 1963.
29. *Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков*, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
30. *E. Butta, S. De Petris, M. Pasguini*, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
31. *М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский*, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
32. *К. А. Бычко, А. А. Аскадский, Г. Л. Слоимский*, Высокомолек. соед., A15, 1100, 1973.
33. *R. Delasi*, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2209, 1972.
34. *А. А. Аскадский, Г. Л. Слоимский*, Успехи химии, 44, 1688, 1975.
35. *R. Hosemann*, Abstracts of the 5 Europhysics Conference on orientation phenomena in polymers, v. 1D, Budapest, 1976.
36. *А. А. Аскадский*, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 448.
37. *А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Сапфирова, Л. П. Зосин*, Высокомолек. соед., A16, 2130, 1974.
38. *H. Kambe, T. Kato*, Appl. Polymer Symp., 1973, N20, 365.
39. *S. Ya. Frenkel*, Abstracts of the 5 Europhysics Conference on Orientation Phenomena in Polymers, v. 1D, Budapest, 1976.