

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 12

УДК 541.64:539.199

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ГИБКОСТЬ  
МОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, В. Д. Паутов,  
Ю. Е. Светлов, Ф. С. Флоринский, Т. В. Шевелева

Проведены измерения поляризации люминесценции  $P$  полиамидокислоты (ПАК) с люминесцентной меткой, включенной в основную цепь макромолекулы, для растворов ПАК в чистом ДМФ в интервале температур 25–60° и в смешанных растворителях (ДМФ – глицерин) при содержании глицерина 5–60 вес.%. Получена прямолинейная зависимость  $1/P$  от параметра  $T/\eta$  ( $\eta$  – вязкость чистого или смешанного растворителя) как при вариации  $T$  в ДМФ, так и при изменении  $\eta$  для ряда смешанных растворителей при  $T=\text{const}$ . Установлено малое значение времени вращательной диффузии  $\tau_w$  участка ПАК с люминесцентной меткой ( $\tau_w=2,5 \text{ мсек}$  при  $T/\eta=345 \cdot 10^2 \text{ }^{\circ}\text{К}/\text{пуаз}$ ). Проведены сопоставление закономерностей внутримолекулярной подвижности ПАК и карбоновых полимеров, теоретический расчет коэффициента вращательной диффузии меченой ПАК и анализ термодинамической гибкости ПАК по форме зависимости  $1/P$  от  $T/\eta$ . Полученные данные соответствуют выводу о значительной внутримолекулярной подвижности и статистической гибкости цепей ПАК в растворе.

Интерпретация и прогнозирование физико-механических свойств, кинетики химических превращений полиамидокислот (ПАК), полииимидов и родственных им типов полимеров [1–4] в блочном состоянии и в концентрированных растворах требует информации о равновесной термодинамической и кинетической гибкости (внутримолекулярной подвижности) индивидуальных макромолекул. Подобная информация может быть получена как из экспериментов по изучению равновесных конформационных свойств разбавленных растворов растворимых ПАК и полииимидов (вискозиметрия, светорассеяние, динамическое двойное лучепреломление), так и с помощью методов, основанных на проявлении внутримолекулярных релаксационных процессов — внутримолекулярной подвижности.

К числу таких методов, применимых к разбавленным растворам полимеров, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием, и допускающих проведение эксперимента в сильноизоэлектрических растворителях (ДМФ, вода), можно отнести метод поляризационной люминесценции. Этим методом были проведены исследования внутримолекулярной подвижности, конформационных свойств и превращений для большого числа полимерных систем и растворителей [5–12].

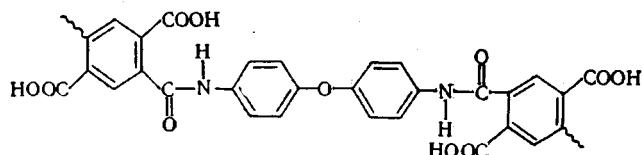
В работах [13, 14] (см. также [1], стр. 15) на основе данных по исследованию ПАК различными методами (вискозиметрия, осмометрия, светорассеяние и седиментация) был сделан вывод о значительной термодинамической гибкости макромолекул ПАК и о сравнительно слабом взаимодействии между боковыми группами. Величина статистического сегмента ПАК оказалась близкой к размерам «монозвена». Наличие высокой гибкости связывалось с возможностью внутреннего вращения вокруг эфирных связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ . Изучение механических и термомеханических свойств полииимидов и ПАК в блочном состоянии [1, 4] привело к выводу о взаим-

мосвязи кинетической и термодинамической гибкости, проявляющейся в понижении температур размягчения и плавления, в значении модуля упругости, в удлинении при разрыве и других свойствах, с наличием «шарнирных» сочленений  $-O-$ ,  $-S-$ .

Использование метода поляризованной люминесценции для получения информации о кинетической гибкости индивидуальных макромолекул в растворе при больших разбавлениях позволяет отделить меж- и внутримолекулярные эффекты и уточнить представления о природе внутримолекулярной гибкости и подвижности в ПАК, полимидах и родственных классах полимеров (полиэфириимида).

Теоретические квантовомеханические исследования Хигаси [15], работы Смайса с сотр. [16, 17] по диэлектрической релаксации диметилфениловых эфиров и других соединений указывали на чрезвычайно малую заторможенность внутреннего вращения в сочленении  $R-O-R'$ . Проведенные недавно теоретические расчеты Зубкова, Бирштейн, Милевской [18] приводят к выводам о существовании почти свободного вращения в сочленении  $R-O-R'$  во фрагментах ПАК (высота барьера не превышает 1–2 ккал/моль даже при предположении о полной жесткости участка макромолекулы ПАК между сочленениями).

Была синтезирована ПАК с встроеннымными в основную цепь люминесцирующими метками (ЛМ), содержащая одну ЛМ на 300 звеньев ПАК. Исследованным образцам отвечала характеристическая вязкость  $[\eta] \sim 1 \text{ д.л./г}$ , что соответствует  $M = 45 \cdot 10^3$  (ср. [19, 20]). Ниже представлено строение звена ПАК, полученной на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4-диаминодифенилового эфира.



Были проведены измерения поляризации люминесценции  $P$  для растворов меченой ПАК в чистом ДМФ при комнатной температуре, в чистом ДМФ для ряда температур (25–60°) и в смешанных растворителях ДМФ – глицерин (при содержании глицерина 5–60 вес. %) при комнатной температуре. Длительность жизни ЛМ в возбужденном состоянии составляла  $\tau_f = 10,9 \cdot 10^{-9} \text{ сек.}^*$ ; концентрация полимера – 0,1 вес. %.

Была получена прямолинейная в пределах точности эксперимента зависимость обратной величины поляризации люминесценции  $1/P$  от параметра  $T/\eta$  (рисунок) ( $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость чистого или смешанного растворителя). Были проведены как изотермические эксперименты, когда  $\eta$  изменялось за счет использования смешанных растворителей, так и эксперименты с изменением  $\eta$  в чистом растворителе при вариации температуры. Обращает на себя внимание то, что

\* Величина  $\tau_f$  была измерена на фазовом флуорометре ГОИ ИФ-39 Т. В. Веселовой.

экспериментальные точки для  $1/P$  ложатся на одну и ту же прямолинейную зависимость как при вариации  $\eta$  при  $T=\text{const}$  для смешанных растворителей, так и при изменении температуры для чистого ДМФ (рисунок).

**Обсуждение полученных на опыте значений и температурной зависимости среднего времени вращательной диффузии меченой ПАК.** Из теории поляризованной люминесценции известно [21–23], что в случае, когда вращательная диффузия частицы характеризуется одним средним временем вращательной диффузии  $\tau_{\text{rot}}$  для величины  $1/P$  (или для приведенной обратной поляризации  $Y$ ) [19, 20] выполняется условие

$$Y = \left( \frac{1}{P} + \frac{1}{3} \right) / \left( \frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) = 1 + 3 \frac{\tau_\phi}{\tau_{\text{rot}}} \quad (1)$$

Для частиц с объемом  $V$ , форма которых близка к сферической, при выполнении формулы Дебая

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{3\eta V}{kT} \quad (2)$$

выражение (1) приводится к соотношению Левшина – Перрена

$$Y = 1 + \frac{\tau_\phi kT}{\eta V}, \quad (3)$$

записанному для приведенной обратной поляризации.

Вращательная диффузия меченого сегмента цепи осуществляется в результате сложного релаксационного процесса, «увлекающего» сегменты цепи, примыкающие к участку цепи с ЛМ. Такой процесс характеризуется более или менее широким спектром времен релаксации (или неэкспоненциальным законом убыли поляризации люминесценции после выключения возбуждающего излучения) (см. [5, 24–28]). При этом зависимость  $Y$  от  $T/\eta$  становится криволинейной, что и проявляется на опыте для многих полимерных систем. Однако для меченой ПАК зависимость  $Y$  (или  $1/P$ ) от  $T/\eta$  оказывается прямолинейной, т. е. релаксационные свойства ПАК практически описываются процессом с одним временем релаксации. Среднее время вращательной диффузии участка цепи с ЛМ находится (ср. [5–8])

$$\tau_w = 3\tau_\phi \left( \frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) / \left( \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right) = 3\tau_\phi \frac{1}{Y-1} \quad (4)$$

В силу уже упоминавшейся обнаруженной на опыте линейной зависимости  $1/P$  от  $T/\eta$

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \text{const} \frac{T}{\eta} \quad (5)$$

величина  $\tau_w$  оказывается однозначной линейной функцией от параметра  $T/\eta$  независимо от способа вариации этого параметра (через  $\eta$  при  $T=\text{const}$  для смешанных растворителей, или за счет изменения  $T$  и  $\eta(T)$  – для чистого ДМФ), что не имеет места для растворов других макромолекул [5]. Само численное значение  $\tau_w$  для ПАК, приведенное к вязкости ДМФ ( $\eta=0,0087 \text{ пуз}$ ) при  $25^\circ$  ( $T/\eta=3,45 \cdot 10^4 \text{ град/пуз}$ ) и определенное из наших экспериментов с помощью уравнения (4), оказалось равным  $2,5 \text{ нсек}$  [5]. Сопоставим значение  $\tau_w$  для ПАК со значениями  $\tau_w$ , найденными авторами [5] для некоторых меченых карбоцепных полимеров с ЛМ, построенных из мономерных звеньев меньших размеров, чем повторяющиеся единицы ПАК, а также с временами диэлектрической релаксации для поли- $n$ -хлорстиrolа [29–32]. Следует сравнивать времена, приведенные к одному и тому же значению  $T/\eta$  (к  $T/\eta=3,45 \cdot 10^4 \text{ град/пуз}$ ). Диэлектрически активный релаксационный процесс в поли- $n$ -хлорстиrolе может быть осуществлен только за счет внутреннего вращения в основной цепи макромолекулы, так же как и в случае ПАК.

При сопоставлении оказалось, что времена  $\tau_w$  для карбоцепных полимеров, построенных из сравнительно малых монозвеньев, превышают значения  $\tau_w$  для ПАК. Так, для меченого ПС с ЛМ, включенной в основную цепь,  $\tau_w=14$  нсек, а для меченого ПММА с ЛМ в основной цепи  $\tau_w=18$  нсек. Характерное время диэлектрической релаксации для поли-*n*-хлорстиrola оказалось равным 6,5 нсек (или 4 нсек в толуоле при комнатной температуре).

Значения  $\tau$  из данных по диэлектрической релаксации для других карбоцепных полимеров (ср. [33]), в том числе и для таких, у которых существует диэлектрически активное вращение в боковых радикалах, ускоряющее процесс релаксации, также превышают  $\tau_w$  для ПАК. Сходные результаты следуют из данных Михайлова и Сафиной по поглощению продольных ультразвуковых волн в растворах карбоцепных полимеров (ПС и др.) [34, 35].

Уже эти сопоставления сами по себе свидетельствуют о значительной кинетической гибкости макромолекул ПАК по сравнению с карбоцепными полимерами. Заметим также, что времена диэлектрической или ультразвуковой релаксации или  $\tau_w$  из опытов поляризованной люминесценции для карбоцепных полимеров, найденные из опыта, оказываются на 1–2 порядка больше, чем значения времен вращательной диффузии, найденные экспериментально для соединений, моделирующих монозвенья (или звенья с ЛМ) у этих полимеров, или же рассчитанных теоретически (ср. [28, 33]).

Подобные различия наблюдаемых значений времен мелкомасштабной релаксации карбоцепных полимеров и времен вращательной диффузии моделей монозвеньев определяются, по крайней мере, двумя факторами: 1) размеры кинетических единиц в карбоцепных полимерах, содержащих несколько звеньев (~5–10) могут значительно превышать размеры монозвена [36]; 2) движение кинетических единиц контролируется не только трением о растворитель, но и барьерами внутреннего вращения в цепи макромолекулы.

Так, в работе [25] был проведен теоретический анализ экспериментальных данных по поляризации люминесценции ПММА с ЛМ, включенной в основную цепь, с помощью модели цепи, учитывающей жесткость на изгиб. Авторы пришли к выводу, что в ПММА ввиду больших барьеров внутреннего вращения в основной цепи поворотная изомеризация, вероятно, не успевает срабатывать за времена  $\sim 10^{-8}$ – $10^{-9}$  сек., и движение цепи осуществляется за счет изгибов больших участков цепи – кинетических единиц, размеры которых сопоставимы или даже больше, чем размеры статистического сегмента ПММА (~15 звеньев).

В то же время изучение закономерностей релаксационных свойств, и в особенности температурной зависимости времен релаксации, для значительного числа карбоцепных полимеров в растворе методами диэлектрической релаксации [29–33], поглощения ультразвука [34, 35], поляризованной люминесценции [5] и др. указывает на значительный вклад переходов через барьеры внутреннего вращения в релаксационные параметры макромолекул.

При определенных предположениях [36–38] о соотношении между вязкими и инерциальными силами при движении частицы для среднего времени вращательной диффузии при переориентации частицы, сопровождающейся переходом через внутрицепной потенциальный барьер  $U_{int}$  выполняется соотношение [6, 28, 33]

$$\tau = A \tau_{rot} \left( \frac{T}{\eta} \right) \exp(U_{int}/kT), \quad (6)$$

где  $\tau_{rot}(T/\eta)$  – время вращательной диффузии частицы при отсутствии барьера, фактор  $A$  зависит от формы потенциального барьера и имеет порядок нескольких единиц. Тогда величина  $1/P$  (или приведенной

величины)

$$Y = \left( \frac{1}{P} + \frac{1}{3} \right) / \left( \frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) = 1 + A \frac{\tau_\phi T}{\eta(T) V} \exp(-U_{int}/kT) \quad (7)$$

по-разному зависела бы от параметра  $T/\eta$  при вариации  $\eta$  (при  $T=\text{const}$ ) или при вариации температуры (из-за фактора  $\exp(-U_{int}/kT)$ ). Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что для изученных растворов ПАК величина  $U_{int} \approx 0$  и вместо соотношения (7) выполняется более простое соотношение (3). В то же время, например для поли-*n*-хлорстиrolа в толуоле, из данных по диэлектрической релаксации [29–32] следует, что  $U_{int} \approx 5$  ккал/моль. Близкие значения  $U_{int}$  [39] были получены и для ряда других полимеров (полигалоидометилстиrolа), в которых внутреннее вращение в боковых радикалах диэлектрически неактивно, и  $U_{int}$  может быть отнесено к вращению в основной цепи.

Таким образом, из анализа  $T/\eta$  – зависимости  $1/P$  и численных значений  $\tau_\phi$  для ПАК, следует вывод об отсутствии (или малости) барьеров внутреннего вращения в цепи ПАК и о сравнительной малости кинетической единицы с ЛМ в ПАК по сравнению с кинетическими единицами обычных карбоцепных полимеров, построенных из меньших по размерам монозвеньев. Основным тормозящим фактором в такой кинетически гибкой цепи ПАК оказывается внешнее вязкое трение звеньев ПАК о растворитель.

О форме зависимости  $Y(T/\eta)$  и относительной термодинамической гибкости. В работе [25] было показано, что учет ограниченной термодинамической гибкости цепочки в рамках «вязкоупругой» модели «шаров-пружинок», обладающей жесткостью на изгиб или кручение (модель Херста – Харриса – Саймона [39, 40]), приводит к заметному изменению формы (искривлению) зависимостей  $Y(T/\eta)$ . Характерным параметром, задающим форму  $Y(T/\eta)$ , является среднее число  $v$  эффективных жестких кинетических единиц размером  $l$ , содержащихся в статистическом сегменте длиной  $A$  ( $v=A/l$ ). Величина  $v$  может трактоваться как относительная (по отношению к размерам кинетической единицы) термодинамическая жесткость цепи. Для макромолекулы с фиксированным валентным углом ( $\pi-\alpha$ ) при свободном внутреннем вращении и при условии совпадения размеров кинетической единицы с жестким элементом длиной  $l$ , что является хорошим приближением к реальной структуре ПАК [18]

$$v = \frac{A}{l} = \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}, \quad (8)$$

что для тетраэдрического угла дает  $v=2$ .

Сравнение экспериментальных и теоретических кривых удобнее всего производить в приведенных координатах [25]  $Y=Y(z)$ , где  $z=(T/\eta)/(T/\eta)^0$ , а  $(T/\eta)^0$  – значение  $T/\eta$ , при котором  $Y$  равно заданному значению  $Y_0$ . Сопоставление теории с опытом (например, при  $Y_0=5$ ) показывает, что к практически прямолинейной экспериментальной зависимости  $Y(z)$ , наблюдаемой для ПАК, лучше всего приближается наименее искривленная теоретическая кривая для цепи из свободно-сочлененных кинетических единиц ( $l \geq A$ ). Теоретическая зависимость с  $A/l=2$ , хотя и не слишком отличается от зависимости с  $A/l=1$ , все же оказывается немного более искривленной, чем  $Y(T/\eta)$ , наблюдаемая на опыте. Эти результаты свидетельствуют о значительной относительной термодинамической гибкости цепи ПАК, хотя и указывают на то, что размеры реальной кинетической единицы несколько превышают длину жесткого участка цепи ПАК, заключенного между гибкими сочленениями –O–.

Подробное рассмотрение причин такого превышения, например, кинематической связи жестких элементов в цепочке [41] или слабого эффекта

внутреннего трения, обусловленного дополнительными барьерами внутреннего вращения, выходит за рамки настоящей работы.

**Вычисление коэффициентов вращательной диффузии звеньев ПАК.** Если фрагмент ПАК с ЛМ, заключенный между гибкими шарнирными сочленениями —С—О—С—, рассматривать в первом приближении как цилиндрическую или вытянутую эллипсоидальную частицу, совершающую вращательную диффузию в вязкой среде, то ее коэффициент вращательной диффузии вокруг короткой оси может быть рассчитан с помощью известных соотношений [42, 43]

$$D = \frac{kT}{3\eta V} \Phi(e); \quad V = \frac{4}{3} \pi ab^2 \quad (9)$$

$$\Phi(e) = \frac{1-e^4}{2e^3} \frac{\ln \frac{1+e}{1-e}}{2-e^2} - \frac{1-e^2}{e^2(2-e^2)}; \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (10)$$

для вытянутого эллипса и

$$D = \frac{3kT}{\eta V} \left\{ \frac{\ln \frac{2a}{b} - \gamma}{(2a/b)^2} \right\}; \quad \gamma = 1,57 - 7 \left( \frac{1}{\ln \frac{2a}{b}} - 0,28 \right)^2 \quad (11)$$

для цилиндрической частицы.

Здесь  $2a = l$  — длина частицы,  $2b$  — толщина,  $\gamma$  — постоянная.

Для звена цепи ПАК  $l \approx 18-20 \text{ \AA}$ , толщина цепи  $\sim 7 \text{ \AA}$ , для фрагмента ПАК с ЛМ  $l_{LM} \approx 36-40 \text{ \AA}$ .

Тогда времена вращательной диффузии звена ПАК рассчитываются на основе известного соотношения

$$r_{rot}^{(0)} = \frac{1}{2D_{rot}} \quad (12)$$

и при  $T/\eta = 395 \cdot 10^2 \text{ }^{\circ}\text{K}/\text{ньюз}$  ( $T = 25^{\circ}$ ,  $\eta_{DMF} = 0,67 \text{ сп/ньюз}$ ) получаем для звена ПАК

$$\tau_{rot} \approx 10^{-9} \text{ сек. (для цилиндрической модели частицы)} \quad (13)$$

$$\tau_{rot} \approx 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ сек. (для эллипсоидальной модели)}$$

Для фрагмента ПАК с ЛМ значения  $\tau_{rot}$  больше примерно в  $(l_{LM}/l)^3$  раз, т. е.

$$\tau_{rot(LM)}(\text{ПАК}) \approx (8-4) \cdot 10^{-9} \text{ сек.} \quad (14)$$

Как уже отмечалось, экспериментальные данные, приведенные к  $(T/\eta) = 345 \cdot 10^2 \text{ }^{\circ}\text{K}/\text{ньюз}$ , дают близкое к выражению (14) значение  $\tau_{exp} = 2,5 \cdot 10^{-9}$  сек.

При использовании вязкоупругой модели цепи [19, 20, 33, 34] каждому жесткому элементу реальной цепи сопоставляется эквивалентная квазиупругая субцепь с такими значениями коэффициента упругости  $K_{eff}$  и коэффициента трения каждой полубусине  $\zeta'$ , которые приводят к значению  $\tau_{rot}$  для субцепи, равному значению  $\tau_{rot}$ , вычисленному на основе точных расчетов по уравнениям (9)–(11) для жесткой частицы. При этом

$$K_{eff} = \frac{3kT}{l^2} \quad (15)$$

$$\tau_{rot} = \left( \frac{\zeta'}{2K_{eff}} \right) = \frac{\zeta' l^2}{6kT} \quad (16)$$

Тогда эффективный коэффициент трения для элемента вязкоупругой модели цепи с ЛМ будет равен

$$\zeta_1 = 6kT \left[ \frac{\tau_{\text{rot(ЛМ)}}}{l_{\text{ЛМ}}^2} + \frac{\tau_{\text{rot(станд. зв.)}}}{l^2} \right], \quad (17)$$

а коэффициент трения «стандартного» звена ПАК

$$\zeta = 12kT \frac{\tau_{\text{rot(станд. зв.)}}}{l^2}, \quad (18)$$

где  $\tau_{\text{rot}}$  определяются из соотношений (9) – (12).

Другой способ определения параметров элементарного вязкоупругого элемента модели и жесткого участка реальной цепи, основанный на сопоставлении коэффициентов поступательной (а не вращательной!) диффузии и размеров, как показывают оценки, изменяет значения  $\zeta$  всего лишь в 0,8–1,1 раза по сравнению с выражениями (17), (18) при изменении  $a/b$  от 4 до 10. Этим различием в пределах точности проводимых оценок можно пренебречь.

В настоящее время еще нет общей теории поляризованной люминесценции для неоднородной цепи с «дефектным» звеном, несущим ЛМ, применимой во всем интервале изменения  $T/\eta$  (или  $Y$ ). Однако авторам удалось на основе обобщения теории релаксационных свойств макромолекул, развитой в работах [24, 25], прийти к существенному выводу, доказательство которого выходит за пределы настоящей работы. Можно показать, что для неоднородной вязкоупругой модели цепи (в рамках моделей типа Херста – Харриса – Саймона) с произвольным распределением коэффициентов внешнего трения и средних размеров элементов цепи (и при отсутствии внутреннего трения) среднее время вращательной диффузии  $\tau$ , определенное из наклона начального линейного участка зависимости  $1/P$  от  $T/\eta$  оказывается равным

$$\tau = \frac{\zeta_1 l_{\text{ЛМ}}^2}{6kT} \approx 1,1\tau^{(1)}, \quad (19)$$

где  $\zeta_1$  оценивается из выражения (17), а  $\tau^{(1)}$  из (14). Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные и расчеты находятся в хорошем соответствии с выводом о значительной гибкости и подвижности цепей ПАК.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. М. М. Котон, Advances Macromolecular Chemistry, v. 2, London – New York, 1970, p. 175.
3. Н. А. Адррова, А. И. Артиков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2167, 1972; A15, 153, 1973.
4. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гильбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 641, 1970.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
6. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
7. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
8. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
9. A. M. North, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 1101, 1972; Chem. Soc. Rev., 1, 49, 1972.
10. Y. Nishijima, J. Macromolec. Sci., B8, 389, 1973.
11. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
12. Yu. Ya. Gottlieb, Ph. Wahl, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 849, 1969.
13. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 6, 53, 1965.

14. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1435, 1969.
  15. K. Higasi, Dielectric Relaxation and Molecular Structure, Research Inst. Appl. Electricity, Hokkaido, 1961.
  16. W. E. Vaughan, C. P. Smyth, J. Polymer Sci., 65, 98, 1961.
  17. D. M. Roberti, O. F. Calman, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3523, 1960.
  18. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A14, 2438, 1974.
  19. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 563, 1967.
  20. И. А. Барановская, В. П. Склизкова, Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973.
  21. П. П. Феофилов, Поляризованныя люминесценция атомов и молекул, Физматгиз, 1959.
  22. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТЛ, 1951.
  23. F. Perrin, Ann. Physik, 12, 169, 1929; Acta phys. polon., 5, 335, 1936.
  24. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковская, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Б. В. Шестопалов, Высокомолек. соед., A15, 2538, 1973.
  25. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., A17, 1169, 1974.
  26. Ph. Wahl, Thèses, Strasbourg, 1962.
  27. E. Dubois-Violette, F. Geny, L. Moonery, O. Parody, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 66, 1865, 1969.
  28. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1970.
  29. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966; A9, 2267, 1967.
  30. М. П. Платонов, Диссертация, 1967.
  31. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Коллоидн. ж., 35, 957, 1973.
  32. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 79, 1973.
  33. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 7.
  34. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, 1972, № 4, 55.
  35. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, 1972, № 10, 47.
  36. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A12, 2263, 1970.
  37. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Изд-во иностр. лит., 1947.
  38. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Физика твердого тела, 4, 1166, 1962.
  39. J. E. Hearst, R. H. Harris, J. Chem. Phys., 44, 2595, 1966.
  40. E. M. Simon, J. Chem. Phys., 52, 3879, 1970.
  41. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 263.
  42. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  43. S. Broersma, J. Chem. Phys., 32, 1626, 1960.
-