

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 2

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ ДОЛИ ПРОХОДНЫХ ЦЕПЕЙ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

В. П. Будтов, Л. М. Терентьева, Е. Л. Виноградов

Для модели фибриллы, состоящей из чередующихся кристаллических и аморфных прослоек, проведено рассмотрение вероятности образования проходных цепей и «напряженных» проходных цепей в зависимости от длины, равновесной гибкости и полидисперсности цепей. Поведение цепи в аморфной области задается цепью свободно сочлененных сегментов, когда границы с кристаллическими прослойками являются поглощающими. Расчеты показывают, что доля проходных цепей с ростом длины цепи N увеличивается как $(1 - \exp(-aN))$, где a – функция параметров задачи. Доля «напряженных» проходных цепей экспоненциально падает с ростом равновесной гибкости цепи. Оценки полидисперсного ансамбля торчащих в аморфную область цепей указывают на сложный характер влияния факторов молекулярной и надмолекулярной структуры.

Известно, что для частично кристаллических фибрillярных полимеров характерна продольная гетерогенность, т. е. чередование аморфных и кристаллических прослоек. При этом строение и свойства аморфных областей являются важными для определения механических свойств полимеров в целом. Наиболее существенную роль в процессе деформирования аморфных областей играют проходные цепи [1–4]. В рамках концепции проходных цепей может быть построена также модель физических свойств и аморфных полимеров [5–8]. В другой группе работ рассматривается вопрос о влиянии молекулярных характеристик полимеров на их механические свойства. Указывается, например, что повышение молекулярной массы увеличивает долговечность полимера [9–12]. Анализируется влияние термодинамической гибкости макромолекул [13]. Вместе с тем в литературе отсутствуют модели, которые связывают молекулярные параметры полимеров (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение) и плотность проходных цепей. Решению некоторых аспектов этой задачи посвящена данная работа.

Расчет вероятности образования проходной цепи. Рассмотрим модель фибриллы, состоящей из чередующихся плоских кристаллических и аморфных прослоек (рис. 1). Направление оси фибриллы совпадает с осью X . Примем за $X=0$ первую границу между аморфной и кристаллической частями. Конец аморфной области (вторая граница – аморфная область кристаллическая) находится на расстоянии $X=m$. Таким образом, пространство между плоскостями $X=0$ и $X=m$ соответствует аморфной области.

Для того чтобы определить вероятность образования проходных цепей между кристаллическими областями, необходимо рассмотреть конфигурацию цепной молекулы, выходящей из некоторой плоскости, скажем $X=0$, и после прохождения определенного расстояния впервые попадающей в плоскость $X=m$. Пусть на плоскости $X=X'$ (X' близко к нулю) закреплена одним концом цепь свободно сочлененных сегментов (цепь случайных блужданий). Длину сегмента примем за единицу; таким образом, все ли-

нейные расстояния измеряются в длинах сегментов цепей *. Плоскости $X=0$ и $X=m$ в нашей модели — поглощающие границы. Это означает, что если любой сегмент цепи, вышедшей из $X=X'$, попадает на плоскость $X=0$, цепь образует петлю. Если сегмент оказывается на плоскости $X=m$, цепь является проходной. Примем, что все цепи, закрепленные на плоскости $X=X'$, имеют одинаковую длину N^{**} . В общем случае, когда задано распределение по длинам закрепленных цепей, найденная доля проходных цепей должна быть усреднена по этому распределению.

Доля проходных цепей равна вероятности попадания какого-либо сегмента цепи на плоскость $X=m$. Для того чтобы рассчитать число проходных цепей на единицу площади поверхности $X=X'$, необходимо учесть число цепей, «торчащих» из этой поверхности.

Рассмотрим случай, когда вероятности движения по оси X вперед (к плоскости $X=m$) и назад равны, т. е. отсутствуют силы, ориентирующие цепь в направлении X . Будем считать $N \gg m \gg 1$. Тогда решение задачи можно получить, используя уравнение диффузии [14]

$$\frac{\partial W_n}{\partial n} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W_n}{\partial X''^2}, \quad (1)$$

где $W_n(X', X'')$ — вероятность того, что конец цепи, начало которой закреплено на плоскости $X=X'$, попадет на плоскость $X=X''$; n — длина цепи.

Для цепи, размещенной в пространстве между поглощающими границами $X=0$ и $X=m$, при $0 < X, X'' < m$ имеем [15]

$$W_n(X', X'') = \frac{4}{m} \sum_{k=1}^{\infty} \sin \frac{k\pi X'}{m} \sin \frac{k\pi X''}{m} \exp \left[-\frac{n}{2} \frac{\pi^2 k^2}{m^2} \right] \quad (2)$$

Положим $X'=1$, $X''=m-1$ и рассмотрим цепь, состоящую из $n-1$ сегмента. Тогда из формулы (2) следует

$$W_{n-1}(1, m-1) = \frac{4}{m} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \sin^2 \frac{k\pi}{m} \exp \left[-\frac{n-1}{2} \frac{\pi^2 k^2}{m^2} \right] \quad (3)$$

Вероятность того, что конец цепи длиной n достигает плоскости $X=m$, $W_n(1, m)$ равна $\frac{1}{2} W_{n-1}(1, m-1)$ (отметим, что вероятность $W_n(1, m)$ не зависит от общей длины цепи, так как несущественно, сколько еще сегментов после касания плоскости $X=m$, т. е. $N-n$, имеется в цепи). При этом проходная цепь образуется в случае, когда любой из сегментов от $m-1$ до N достигает поглощающей границы $X=m$. Тогда вероятность образования проходной цепи, состоящей из N сегментов, находится суммированием вероятностей $W_n(1, m)$ от $n=m-1$ до $n=N$:

$$P_N(m) = \frac{2}{m} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ (-1)^{k-1} \frac{\sin^2 \frac{k\pi}{m}}{1 - \exp \left(-\frac{\pi^2 k^2}{m^2} \right)} \exp \left[-\frac{m-2}{2m^2} \pi^2 k^2 \right] \right\} -$$

* Длина сегмента обычного гибкоцепного полимера $\sim 20 \text{ \AA}$, тогда межкристаллитное расстояние в фибрилле $\sim 20 \text{ m\AA}$. Поскольку большие периоды, толщины ламелей и межкристаллитные расстояния порядка нескольких сотен ангстрем, то m принимает значения единиц и, возможно, десятков.

** При переходе к трехмерной задаче N нужно заменить на $3N$.

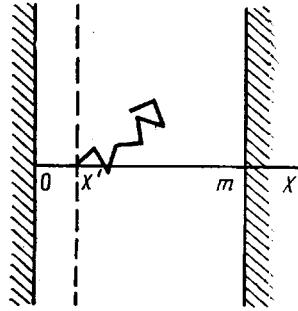


Рис. 1. Схема модели построения проходной цепи в частично кристаллическом полимере. Заштрихованные области — кристаллические

$$-\frac{2}{m} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ (-1)^{k+1} \frac{\sin^2 \frac{k\pi}{m}}{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2}{m^2}\right)} \exp\left[-\frac{N\pi^2 k^2}{2m^2}\right] \right\} \quad (4)$$

Различные оценки сумм в уравнении (4) показывают, что это выражение можно упростить

$$P_N(m) = \frac{A(m)}{m} \left[1 - \frac{B\left(\frac{N}{m^2}\right)}{A(m)} \right], \quad (5)$$

где

$$A(m) = m \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(m) \approx 1, \text{ а } B(m) \approx 2 \exp\left(-\frac{N\pi^2}{2m^2}\right) \quad (6)$$

Обратная пропорциональность между $P_N(m)$ и m отражает тот очевидный факт, что при увеличении расстояния между границами вероятность появления проходных цепей уменьшается. Характерна зависимость B от m и N : B является функцией N/m^2 , т. е. функцией отношения квадрата размеров цепи, равного N , и квадрата расстояния между поглощающими поверхностями.

Выражения (4) и (5) получены для достаточно длинной цепи с помощью уравнения диффузии и дают зависимость $P_N(m)$ от m и N для $N \gg 1$. В общем случае вероятность $P_N(m)$ может быть найдена с использованием матрицы Π вероятностей перехода сегмента из одной плоскости в другую [16]. При сделанных ранее предположениях относительно свойств поглощающих плоскостей $X=0$ и $X=m$ и ориентации цепей по оси X^* матрица перехода выражается

$$\Pi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 1/2 & 0 & 1/2 & \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \end{pmatrix} \quad (7)$$

Тогда доля проходных цепей равна

$$P_N(m) = \{\Pi^N\}_{2, m+1} \quad (8)$$

Для ряда значений m и N нами был проведен на ЭВМ численный расчет величины $P_N(m)$. Результаты вычислений аппроксимировались трехпараметрической функцией, вид которой был выбран с учетом выражения (5)

$$P_N(m) = \frac{Q}{m} \left[1 - \exp\left(-a \frac{N}{m^2} + b\right) \right] \quad (9)$$

Равенство (9) справедливо для достаточно длинных цепей ($N > 0,1m^2$) **.

* Отметим, что для большей корректности численных оценок и аппроксимации следовало бы использовать трехмерную матрицу:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

и соответствующий ей результат для доли проходных цепей:

$$\frac{1}{m} \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{m-1} (-1)^{k-1} \left\{ 1 + \cos \frac{k\pi}{m} \right\} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \frac{k\pi}{m} \right\}^{3N} \right\}$$

** Ограничение $N > 0,1m^2$ фактически означает, что $N > m$ (при $m \sim 10$), т. е. контурная длина цепи больше расстояния между кристаллическими областями.

Значение параметров Q , a и b в этом равенстве для $m=4, 10, 24, 50$ следующие: $Q=1,0; 1,0; 1,01$ и $1,01$; $a=4,7; 4,7; 4,5$ и $4,4$; $b=0,45; 0,53; 0,52$ и $0,47$; $b/a=0,1; 0,11; 0,11$ и $0,11$. Видно, что параметры Q , a , b близки к соответствующим величинам, полученным при решении уравнения диффузии.

Результаты расчета показывают, что с увеличением N вероятность $P_N(m)$ быстро возрастает и при $N=0,6m^2$ не более чем на 10% отличается от предельного значения $\lim P_N(m)$, равного Q/m (рис. 2). На рис. 3 приведены некоторые результаты расчета для $N/m^2 < 0,15$.

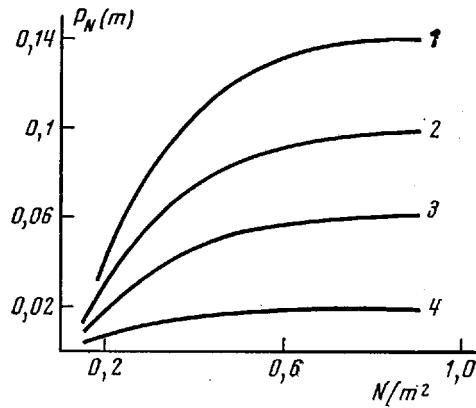


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость доли проходных цепей от параметров N и m ($m=7$ (1), 10 (2), 16 (3) и 50 (4)).

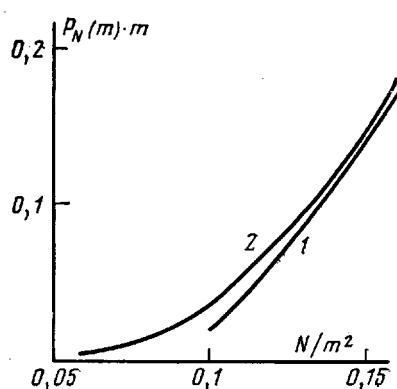


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость доли проходных цепей от N/m^2 для малых N/m^2 ($m=10$ (1), 20 (2), 50 (2)).

Итак, решив диффузионное уравнение и проведя численные расчеты, мы нашли аналитическое выражение для зависимости доли проходных цепей от величин N и m (равенство (9)).

Расчет образования «напряженных» проходных цепей. Для выбранной модели является существенным расчет не только вероятности образования проходных цепей между кристаллическими областями, но и вероятности образования «напряженных» проходных цепей $P_s(m)$, так как именно такие цепи в первую очередь разрываются при деформировании образца.

«Напряженными» проходными цепями будем называть проходные цепи, длина которых в аморфной прослойке не превышает $m+\delta m$, где δ — эмпирический параметр и может принимать некоторое значение, например 0,5. Тогда $P_s(m)=P_{1,5m}(m)$ и при $N>1,5m$ не зависит от длины цепей N , т. е. $P_s(m)$ не зависит от «хвоста» цепной макромолекулы, находящегося в кристаллической прослойке.

Если считать, что величина аморфной прослойки одна и та же, то естественно, что доля «напряженных» цепей зависит от величины статистической жесткости цепи. Поскольку первый сегмент проходной цепи аморфной прослойки всегда направлен из одной кристаллической области в другую, то соотношение между величиной статистического сегмента и величиной аморфной прослойки, т. е. m , является определяющим. При этом увеличение равновесной гибкости, т. е. уменьшение длины статистического сегмента, при той же величине аморфной прослойки эквивалентно увеличению величины m . С увеличением m доля «напряженных» проходных цепей быстро уменьшается: на 8 порядков при увеличении m от 7 до 50 (рис. 4; аппроксимационная формула $P_{1,5m}(m)=10^{-0,17m}$).

Рассмотрим теперь случай, когда «торчащие» из кристаллита цепи имеют различные размеры, т. е. полидисперсный образец. Запишем для такого образца долю «напряженных» цепей $\langle P_s(m) \rangle$

$$\langle P_s(m) \rangle = (1 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) P_{1,5m}(m) + \varepsilon_2 P_{\bar{m}}(m), \quad (10)$$

где ε_1 — доля цепей в ансамбле, длина которых меньше m (такие цепи не могут быть проходными); ε_2 — доля цепей длиной от m до \bar{m} из промежутка $(m, 1,5m)$ (в первом приближении $\bar{m}=1,25m$). Соотношение между величинами ε_1 и ε_2 , которое будет менять долю «напряженных» проходных цепей, зависит от распределения «торчащих» цепей по длинам $\rho(N)$. Проиллюстрируем этот эффект двумя примерами.

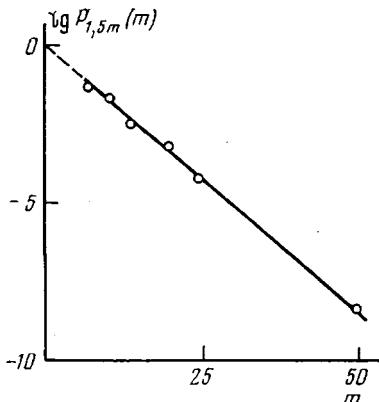


Рис. 4

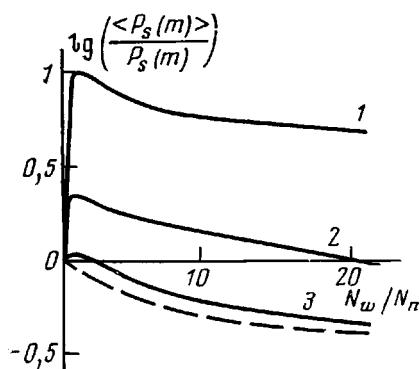


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость доли «напряженных» проходных цепей от m , которая характеризует равновесную гибкость цепи при постоянной толщине аморфной прослойки

Рис. 5. Зависимость доли «напряженных» проходных цепей от N_w/N_n . Сплошные линии — $N_n=m$ при $m=20$ (1), 10 (2), 7 (3); пунктир — единая кривая для $N_n=10m$

Рассмотрим прямоугольное распределение с

$$\rho(N) = \frac{1}{N_n \Delta} \text{ для } \left(1 - \frac{\Delta}{2}\right) N_n \leq N \leq \left(1 + \frac{\Delta}{2}\right) N_n \quad (11)$$

$$\rho(N) = 0 \text{ для } 0 < N < \left(1 - \frac{\Delta}{2}\right) N_n \text{ и } N > N_n \left(1 + \frac{\Delta}{2}\right)$$

Примем, что полидисперсность цепей равна $N_w/N_n=1,33$ ($\Delta=2$) (здесь N_n и N_w среднечисленная и среднемассовая длины цепей). Пусть $N_n=m$, тогда $\langle P_s(m) \rangle$ в 13 раз больше, чем для монодисперсных торчащих цепей с $N=m$. Действительно, для полидисперсного образца имеется уже значительное число цепей, чьи размеры больше m , хотя $N_n=m$. Эти цепи и дают наибольший вклад в величину $\langle P_s(m) \rangle$. Если $N_n=1,5m$ и $N_w/N_n=1,33$, то $\langle P_s(m) \rangle$ в 2 раза меньше, чем для монодисперсных цепей с $N=1,5m$. Такое уменьшение $\langle P_s(m) \rangle$ определяется тем, что имеется значительное число цепей, размеры которых меньше $1,5m$. Если же $N_n=10m$ и $N_w/N_n=1,33$, то не будет отличия в доле «напряженных» проходных цепей от случая равнодлинных «торчащих» цепей с $N=10m$. (Числовые оценки уменьшения и увеличения даны для $m=16$.)

Можно рассмотреть двухпараметрическое распределение Тунга [17]

$$\int_0^N \rho(N) dN = 1 - \exp[-(yN)^z], \quad (12)$$

где y и z — параметры распределения. Результаты расчетов (рис. 5) показывают, что в случае, когда «торчащие» цепи в среднем намного длин-

нее m , величина $\langle P_s(m) \rangle$ с увеличением полидисперсности цепей по дли-
нам монотонно падает. Это связано с тем, что увеличение доли цепей с
 $N > N_n$ фактически уже не отражается на $\langle P_s(m) \rangle$, в то время как увели-
чение числа коротких цепей понижает $\langle P_s(m) \rangle$.

Весьма любопытной является зависимость $\langle P_s(m) \rangle$ от N_w/N_n при $N_n = m$. Сначала $\langle P_s(m) \rangle$ с ростом N_w/N_n растет, достигает максимума и за-
тем уменьшается. При этом определяющим оказывается собственно вели-
чина m . При малом m ($m=7$) такая зависимость наименее выражена и
фактически наблюдается уменьшение $\langle P_s(m) \rangle$ с ростом полидисперсно-
сти, т. е. оказывается существенным влияние низкомолекулярной части
распределения. Для $m=20$ увеличение в максимуме порядка 10, а при
 $N_w/N_n > 5$ наблюдается довольно медленное падение. Детальный ход кри-
вых, возможно, зависит от конкретного распределения, хотя факт
 $\langle P_s(m) \rangle > P_s(m)$ не подлежит сомнению (пример с прямоугольным рас-
пределением).

Учет вероятности входления цепи в кристаллическую область. В пре-
дыдущих частях был рассмотрен вопрос о влиянии длины N и распреде-
ления длин цепей, торчащих из кристаллической области, на долю про-
ходных цепей. Здесь мы свяжем длину N с исходной длиной макромоле-
кулы N_0 , частично находящейся в кристаллической области, частично в
аморфной прослойке.

Будем считать, что макромолекула длиной N_0 при кристаллизации мо-
жет образовать не более чем $\mu_0 = N_0/\zeta$ складок (ζ — длина кристалличес-
кой прослойки). Поскольку вероятность образования складки q меньше 1, число складок μ в среднем меньше μ_0 . Вероятность выхода цепи в
аморфную область равна $(1-q)$. При этом вероятность того, что в аморф-
ной области окажется цепь, длиной $N = N_0 - \mu\zeta = (\mu_0 - \mu)\zeta$, равна $(1-q)q^{\mu} =$
 $= (1-q)q^{\mu_0 - N/\zeta}$.

Долю проходных цепей в пространстве между плоскостями $X=0$ и
 $X=m$ можно рассчитать по формуле

$$P_{N_0,q}(m) = \frac{1}{2} \sum_{\mu=0}^{\mu_0-1} (1-q) q^{\mu} P_{\zeta(\mu_0-\mu)}(m), \quad (13)$$

где $P_{\zeta(\mu_0-\mu)}(m)$ определяется равенством (9). Множитель 0,5 учитывает
возможность выхода цепи из кристаллита влево или вправо. Выраже-
ние (13) можно преобразовать к виду

$$P_{N_0,q}(m) = \frac{Q}{2m} \{1 - e^{-N_0 a / 3m^2} \Phi(\mu_0, q, \varphi)\}, \quad (14)$$

где

$$\varphi = q \exp\left(\frac{a\zeta}{3m^2}\right) \quad (15)$$

$$\Phi(\mu_0, q, \varphi) = \varphi^{\mu_0} + (1-q) \frac{1-\varphi^{\mu_0}}{1-\varphi} \quad (16)$$

Рассмотрим случай малокристаллических полимеров

$$q \ll 1, m \gg 1, \varphi \approx 0, \Phi(\mu_0, q, \varphi) \approx 1,$$

тогда

$$P_{N_0,q}(m) = \frac{Q}{2m} \{1 - e^{-N_0 a / 3m^2}\} \quad (17)$$

Видно, что зависимость $P_{N_0,q}(m) = f(N_0, m)$ не отличается по сути дела
от зависимости $P_N(m) = f(N, m)$ (равенство (9)), поэтому сделанные ран-
не выводы относительно влияния длины, равновесной гибкости и поли-
дисперсности на долю «напряженных» проходных цепей остаются спра-
ведливыми.

Для высококристаллических полимеров: $q \approx 1$, $\Phi(\mu_0, q, \varphi) = \varphi^k$

$$P_{N_0, q}(m) = \frac{Q}{2m} (1 - q^{N_0/k}) \quad (18)$$

И в этом случае зависимость величины P_{N_0} от длины макромолекулы N_0 такая же, как зависимость величины P_N от длины «торчащих» цепей N . Однако для высококристаллических полимеров доля проходных цепей с увеличением равновесной гибкости уменьшается сравнительно медленно.

Итак, рассмотрев модель частично кристаллических полимеров, мы нашли выражения для доли проходных цепей, что следует из уравнений (9) и (14). Анализ этих выражений позволил выяснить зависимость доли проходных и напряженных проходных цепей от длины, полидисперсности и равновесной гибкости макромолекул. Предложенная модель и полученные результаты отражают ту роль, которую отводят исследователи [1–13, 18–21] проходным молекулам, а также находят качественное подтверждение в уже цитированных работах по исследованию механических свойств полимеров. Эксперимент показывает, что аморфные области, а следовательно, проходные молекулы в них являются самой деформируемой компонентой структуры. Таким образом, первыми кандидатами на разрыв при деформации образца являются напряженные проходные цепи, хотя количественное обсуждение свойств требует детального рассмотрения разрыва проходных молекул (вплоть до химических реакций образования радикалов и концевых групп), проскальзывания молекул, релаксации микронапряжения и проч.

Интерпретация экспериментальных данных [20] по физико-механическим свойствам частично кристаллических полимеров и образованию радикалов при деформации [21] использует понятие неравнодлинности проходных молекул. При деформировании разрушаются натянутые («напряженные») проходные цепи, длина которых меньше некоторого критического значения. Это значение длины соответствует, по оценке [20], значению длины при $\approx 0,1$ доли интегральной функции распределения проходных цепей по длинам.

Сильное влияние термодинамической жесткости подтверждается работой [13], где, сравнивая доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках термостойких волокон, нашли, что у ароматических (жесткоцепных) полимеров доля держащих нагрузку цепей на порядок больше, чем в волокнах из алифатических полимеров.

Качественное соответствие полученным нами результатам имеется в работе [12], связывающей механические свойства ПЭ (прочность, стойкость к растрескиванию) с молекулярно-массовым распределением.

Детальное количественное сравнение теории и эксперимента окажется возможным после того, как будут получены данные о свойствах (например, долговечности) и параметрах молекулярной и надмолекулярной структуры (ММР, степени кристалличности, размерах кристаллических и аморфных областей).

В заключение авторы благодарят А. М. Лобанова, М. А. Мартынова, А. Я. Гольдмана за обсуждение результатов работы.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hosemann, *Polymer*, 3, 349, 1962.
2. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, гл. 14, «Наука», 1974.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
4. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 883, 1968.
5. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
6. J. Klement, P. Geil. J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
7. С. А. Аржаков, Н. Р. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.

8. В. Н. Бекичев, Высокомолек. соед., А17, 204, 1975.
 9. J. Martin, Rev. Macromol. Chem., 9, 58, 1973.
 10. M. A. Hatov, Ст. В. Василева, Высокомолек. соед., А11, 1907, 1969.
 11. E. Folden, D. K. Morrow, J. A. Sauer, J. Appl. Polymer Sci., 15, 549, 1972.
 12. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, М. Г. Карасева, Пласт. массы, 1974, № 6, 40.
 13. Л. Е. Угевский, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., Б17, 369, 1975.
 14. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Изд-во иностр. лит., 1947.
 15. Г. Карслоу, Д. Егер, Теплопроводность твердых тел, гл. 10, «Наука», 1964.
 16. G. Lowry, Markov Chains and Monte-Carlo Calculations in Polymer Science, Ch. 2, N. Y., 1970.
 17. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.
 18. A. Peterlin, J. Magn. Reson., 19, 83, 1975.
 19. A. Peterlin, J. Phys. Chem., 75, 3921, 1971.
 20. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, А-2, 1151, 1969.
 21. K. L. De Vries, B. A. Lloyd, M. L. Williams, J. Appl. Phys., 42, 4644, 1971.
-