

14,13

Определяющая роль полидисперсности в релаксационном спектре предельных углеводородов, выявленная с помощью метода плазмоиндуцированной термолюминесценции

© Л.П. Мясникова¹, Д.В. Лебедев¹, Е.М. Иванькова², В.А. Марихин¹, О.Ю. Соловьева¹, Е.И. Радованова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2015 г.)

Метод плазмоиндуцированной термолюминесценции впервые применен для исследования молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях молекулярных кристаллов (парафинов) с разной длиной цепи. Исследования проведены с использованием прибора Нанолюминограф (PlasmaChem, GmbH, Germany) в условиях, исключающих модифицирующее воздействие излучения плазмы газового разряда на структуру исследуемой поверхности. Обсуждаются вопросы происхождения мест стабилизации зарядов на поверхности молекулярных кристаллов, влияние длины цепи парафинов и чистоты их химического состава на интенсивность термолюминесценции и на вид кривых свечения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-0063413).

1. Введение

Релаксационные свойства полимеров во многом определяют их поведение в поле различных сил и, следовательно, возможные области их применения. Термоактивированная релаксация, т. е. возврат макропараметров материала к исходной величине при нагреве, реализуется за счет движения элементов структуры. Выяснение физического механизма термоактивированной релаксации, является одной из наиболее актуальных проблем физики [1].

Исследованию релаксационных процессов в полимерах с помощью различных методов релаксационной спектроскопии посвящено огромное количество работ [2–5] и написан ряд монографий [1,6–8]. Однако релаксационные спектры полимеров, как правило, представляют собой наложение многих элементарных релаксационных процессов, имеющих различные времена релаксации, масштабы кинетических единиц и величины энергий активации [9–11]. Поэтому интерпретация релаксационных спектров является довольно сложной задачей, порождающей многочисленные дискуссии и разногласия. Даже для такого простейшего по своей химической структуре полимера, как линейный полиэтилен, можно найти в литературе много противоречивых интерпретаций наблюдаемых релаксационных переходов. Объясняется это, в первую очередь, многообразием и сложностью надмолекулярных структур, формирующихся в полиэтилене при различных условиях кристаллизации, разницей молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений, возможным присутствием примесей и остатков катализатора в конечных продуктах синтеза. Все эти факторы оказыва-

ют существенное влияние на релаксационные свойства материала.

Для того чтобы разобраться во всем многообразии релаксационных переходов в полимерах разумно параллельно проводить исследования на наиболее простых по структуре веществах, идентичных полимерам по химическому строению. Например, для полиэтилена (ПЭ) таким модельным объектом могут служить предельные углеводороды гомологического ряда *n*-алканов (*n*-парафины). Результаты исследований парафинов будут плодотворны для понимания релаксационных свойств и более сложных, чем молекулярные кристаллы парафинов, таких как диолы, одноосновные и двухосновные карбоновые кислоты и др.

Несмотря на большое количество работ по исследованию релаксационных переходов в парафинах, начатых еще в середине прошлого века, до сих пор продолжают дискуссии по поводу происхождения наблюдаемых релаксационных переходов и их механизмов. В значительной мере это обусловлено тем, что разные методы релаксационной спектроскопии основаны на изучении отклика материала на различные виды воздействия (механические, электрические, магнитные, ультразвуковые и др.). Релаксационные свойства и фазовые переходы в *n*-алканах исследовались с использованием методов механической и диэлектрической спектроскопии [12–15], многоступенчатого торсионного нагружения [16], ультразвукового импульсного метода [17], методами рентгеноструктурного анализа [18], позитронной аннигиляции [19], методом C^{13} ЯМР [19] и др. Кроме того, исследования проводятся часто на недостаточно чистых или недостаточно хорошо охарактеризованных веществах, что затрудняет сравнение и правильную

интерпретацию результатов. Полагают, что пики потерь, обычно наблюдаемые в поликристаллических образцах *n*-алканов при температурах 100–120 К (γ -релаксация) и при температурах, близких к температуре плавления (α -релаксация) [12–15], обусловлены наличием примесей или кристаллических дефектов, движением дислокаций, скольжением по границам зерен, межламельлярным скольжением и др. [14]. Во всяком случае, в спектрах внутреннего трения тщательно выращенных чистых монокристаллов и чистых поликристаллических образцов *n*-алканов низкотемпературная γ -релаксация не наблюдалась, а α -релаксация была выражена очень слабо [14,15]. Релаксационные переходы появлялись только после небольшой деформации монокристаллов, их облучения или после введения в них молекул другого парафина.

Одним из методов, особенно чувствительных к низкотемпературным релаксационным переходам, является метод плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ) [20–22]. Метод термолюминесценции наиболее чувствителен к локальным движениям молекулярных групп и сегментов, а также к их напряженным состояниям [23,24]. До сих пор низкотемпературная маломощная плазма для исследования релаксационных свойств парафинов не применялась. Использовался лишь метод радиотермолюминесценции, при котором в качестве источника возбуждения используется γ -излучение, вызывающее многочисленные радиационно-химические реакции и модифицирующее исследуемый образец.

Целью настоящего исследования являлось изучение зависимости релаксационных свойств приповерхностных слоев молекулярных кристаллов *n*-алканов (парафинов) и их смесей от степени их чистоты и от длины молекул с помощью метода плазмоиндуцированной термолюминесценции.

2. Экспериментальная часть

Исследовались генэйкозан ($C_{21}H_{44}$) и докозан ($C_{22}H_{46}$), производимые фирмой „Fluka“ и имеющие степень чистоты 99.5%, а также эйкозан ($C_{20}H_{42}$) и октадекан ($C_{18}H_{38}$), поставляемые фирмой „Вектон“ и имеющие степень чистоты „Ч“. Поликристаллические образцы парафинов были получены при испарении 0.6% раствора парафинов в ортоксилоле на подложке, не обладающей собственным термолюминесцентным свечением. Образцы смесей были получены путем смешивания одинаковых по объему и концентрации растворов исходных веществ. Все образцы выдерживались при нормальном давлении и комнатной температуре до испарения растворителя.

Кривые свечения регистрировались с помощью исследовательского прибора Нанолуминографа (PlasmaChem GmbH), принципы работы которого описаны в [25–27]. В Нанолуминографе ионизирующим источником является плазма газового разряда в аргоне, а вкладываемая мощность составляет всего 0.004 W/cm^3 (на порядок

меньше, чем обычно используемая в таких экспериментах), что позволяет минимизировать модифицирующее воздействие плазмы на активируемую поверхность. Поликристаллические образцы на подложке крепились к цилиндрическому держателю в вакуумной камере, откачивались до давления $p \sim 10^{-6}$ Торр и охлаждались до 77 К. Затем напускался аргон до $p = 1 \cdot 10^{-1}$ Торр и поджигался газовый разряд при помощи высокочастотного генератора (частота 13.56 MHz) на время 1 с. Кривые свечения записывались при скорости нагрева 10 K/min в температурном интервале от 77 К до комнатной температуры. Проведение эксперимента на нанолуминографе в этих условиях позволяет оценивать свойства приповерхностного слоя образца толщиной несколько нанометров.

Как известно, при взаимодействии низкотемпературной плазмы с полимерами происходят различные плазмохимические реакции, т. н. плазмолиз полимеров. При плазмолизе так же, как и при радиолизе, образуются зарядовые пары: положительные макроионы и локализованные электроны, захваченные ловушками различной природы и глубины [28–33].

При нагреве в интервалах релаксационных процессов тепловое движение разрушает электронные ловушки и освобождает „пойманные“ электроны, которые рекомбинируют с противоположными, что сопровождается испусканием квантов света. Поэтому зависимость интенсивности свечения от температуры нагреваемого образца (кривая свечения) связывают с размораживанием молекулярной подвижности определенных элементов структуры в области релаксационных переходов, а энергию активации термолюминесценции считают близкой по величине к энергии активации молекулярной подвижности.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые свечения для двух образцов молекулярных кристаллов *n*-алканов: генэйкозана ($C_{21}H_{44}$) и докозана ($C_{22}H_{46}$). На том же графике для сравнения приведена кривая свечения от пленки полиэтилена низкого давления, закристаллизованной из расплава, из нашей предыдущей работы [34]. Видна существенная разница как в интенсивности, так и в форме кривых свечения. Интегральная интенсивность свечения в случае пленки полиэтилена (площадь под кривой) гораздо больше, чем в случае молекулярных кристаллов. Кроме того, кривая свечения полиэтилена содержит два максимума при температурах 120 и 210 К, а кривые свечения чистых парафинов содержат только один максимум в области 120 К, значительно меньший по интенсивности.

Возникает вопрос, чем можно объяснить наблюдаемое различие кривых свечения, и какому релаксационному переходу в молекулярных кристаллах чистых парафинов соответствует люминесцентный пик? Как упоминалось выше, рекомбинация освобожденного из ловушки электрона с вероятностью, близкой к единице, сопровожда-

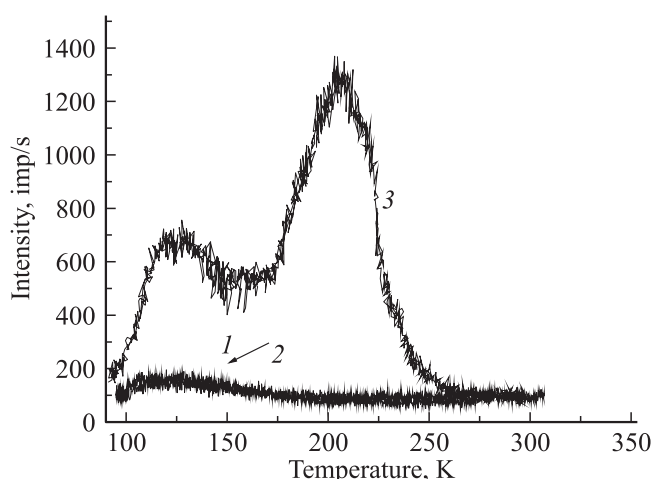


Рис. 1. Кривые свечения *n*-алканов — генейкозан $C_{21}H_{44}$ (1), докозан $C_{22}H_{46}$ (2) и пленки полиэтилена низкого давления, полученной закалкой расплава (3). Кривые свечения 1 и 2 практически совпадают по всем температурном диапазоне.

ется испусканием кванта света. Поэтому общая сумма свечения образца (площадь под кривой свечения) в первом приближении отражает количество электронных ловушек (если пренебречь возможностью безызлучательного перехода участка возбужденной молекулы в основное состояние). На основании вышеприведенных данных можно заключить, что в парафинах (генейкозане и докозане) электронных ловушек гораздо меньше, чем в полиэтилене. Поскольку данные вещества по химическому строению не различаются, то, по-видимому, к такому существенному различию в кривых свечения приводит различие в их структуре.

Предельные углеводороды, как известно, обладают отрицательным сродством к электрону. Уровень квазисвободного электрона в них лежит выше уровня покоящегося электрона в вакууме [35,36], а проводимость осуществляется по прыжковому механизму через локальные состояния, образованные межмолекулярными в случае полимеров [28,37] и межламеллярными в случае *n*-алканов полостями [38], которые и являются электронными ловушками [39,40]. Как уже отмечалось выше, установлено, что энергия активации термолюминесценции близка к энергии активации молекулярной подвижности. Поэтому предполагается, что фактором, определяющим „выход“ электронов из ловушек, является возникновение подвижности молекулярных групп и сегментов в стенках полостей [41,42].

Для того чтобы понять, размораживание какой подвижности ответственно за разрушение ловушек с пойманными электронами, сопровождающееся появлением наблюдаемых максимумов, нами оценивалась их энергия активации. Наиболее простым и достаточно точным является определение величины энергии активации из условия максимума интенсивности, полученного дифференцированием уравнения зависимости интенсивности

термолюминесценции от температуры [43,44]

$$I[T(t)] = \alpha \frac{n(t)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{\text{act}}}{kT(t)}\right], \quad (1)$$

где I — интенсивность, α — вероятность излучательного перехода, n — количество заполненных электронных ловушек, $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s, E_{act} — энергия активации термолюминесценции, k — постоянная Больцмана, T — температура, t — время. Это уравнение справедливо для случая малой дозы облучения, когда скорость опустошения ловушек происходит по кинетике первого порядка. Условие максимума, полученное дифференцированием уравнения (1), может быть переписано в виде

$$E_{\text{act}} = kT_m \ln\left[\frac{kT_0^2}{\tau_0 E_{\text{act}} \beta}\right], \quad (2)$$

здесь T_m — температура максимума свечения, T_0 — температура, при которой происходило облучение, β — скорость изменения температуры ($T = T_0 + \beta t$) K/s.

Энергия активации люминесцентных максимумов, рассчитанных ранее для ПЭ по этой методике [26,34], составляла 0.3 eV для максимума при 120 K и 0.5 eV для максимума при 210 K. Величина энергии активации для максимума, наблюдаемого на кривой свечения парафинов при температуре 120 K, также равна 0.3 eV, что совпадает со значением энергии активации низкотемпературного максимума ПЭ [34]. По-видимому, процессы, приводящие к возникновению пика на кривой свечения низкомолекулярных предельных углеводородов, аналогичны процессам, вследствие которых появляется низкотемпературный пик на кривой свечения полиэтилена. Было показано что максимум термолюминесценции полиэтилена с энергией активации 0.3 eV связан с так называемыми процессами γ -релаксации, основной вклад в которые вносит движение концевых групп [3,26].

Известно, и нами также показано, что исследуемые парафины кристаллизуются в виде ламелей, хорошо видных на растровых микрофотографиях (рис. 2). Поскольку межламеллярное расстояние составляет несколько ангстрем [45], что близко к величине диаметра полости оцененной по работам [41,46], то такая прослойка, образованная концевыми группами, может являться областью преимущественного расположения уровней захвата электронов.

Известно также, что мелкими электронными ловушками в *n*-алканах могут быть мелкомасштабные конформационные дефекты. Как было показано в работе [47], глубина электронной ловушки образованной из-за искажений электронной плотности в результате образования простейшего дефекта молекулярной цепи — кинка — также близка к значению 0.3 eV. Поэтому логично предположить, что низкотемпературные пики, наблюдаемые в чистых поликристаллических образцах докозана и генейкозана, могут являться суммарным результатом двух процессов: процесса разрушения межламеллярных полостей за счет микроброуновского движения концевых групп и теплового выброса электронов из

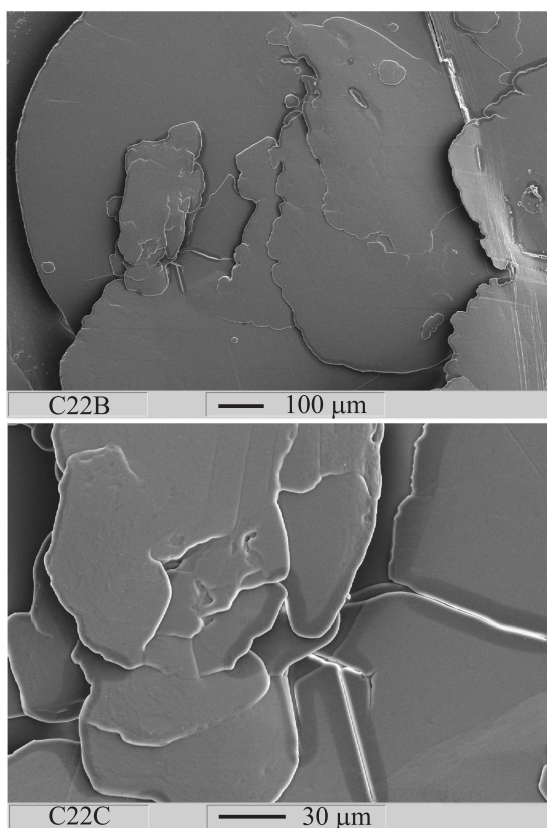


Рис. 2. Микрофотографии образцов n-алканов.

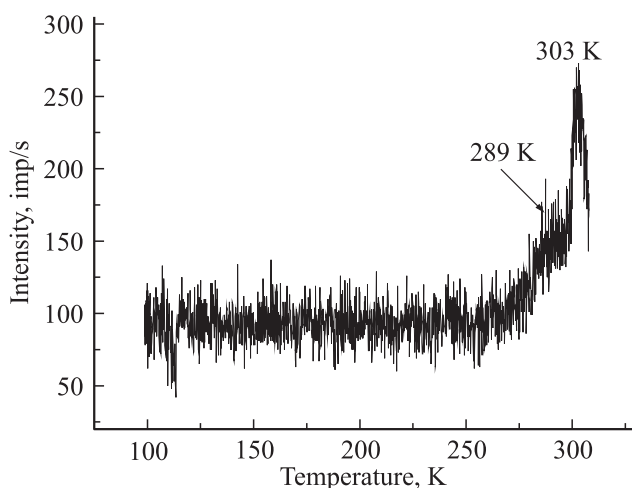


Рис. 3. Кривая свечения смеси n-алканов докозана и генейкозана.

ловушек — конформационных дефектов внутри кристаллических сердечников ламелей. Однако если бы в исследуемых чистых n-парафинах имелись кристаллические дефекты, то должны были бы наблюдаться и α -релаксационные процессы [14]. Но α -пики на кривых свечения чистых поликристаллических парафинов не разрешаются. Поэтому можно предположить, что наблю-

даемая в чистых парафинах γ -релаксация обусловлена в основном подвижностью концевых групп на поверхности ламелей. С целью проверки этого предположения были записаны кривые свечения от смеси тех же самых предельных углеводородов эйкозана и докозана (рис. 3). Видно, что после смешения низкотемпературный пик исчезает, но появляются пики в области 289–303 К, при температурах близких к температурам плавления докозана ($T_{me} = 317$ К) и генэйкозана ($T_{me} = 313$ К). Возникает вопрос, почему в смеси чистых поликристаллических парафинов не наблюдается низкотемпературный пик, происхождение которого связывалось нами, в первую очередь, с межламеллярными полостями, которых, казалось бы, должно быть больше в смесях парафинов, чем в чистых образцах из-за некоторой „нестыковки“ в упаковке ламелей парафинов с разной длиной молекул.

Единственной причиной исчезновения низкотемпературного пика, как нам кажется, может быть увеличение размера микрополостей на межламеллярных границах (см. схему рис. 4), что приведет к понижению барьера движения концевых групп за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия между ними. Если энергия активации при этом станет меньше 0.2 eV, то максимум термолюминесценции сместится в область ниже 100 К, не регистрируемой прибором.

Максимумы, наблюдаемые в области температур 276–303 К, существенно более низких, чем температуры плавления генэйкозана и докозана, можно отнести к α -релаксационным процессам. Их появление связано, по-видимому, с проявлением ротационных колебаний вокруг „с“-оси молекулы, реализация которых стала возможна из-за менее плотной упаковки ламелей, образованных молекулами разной длины. Если ротационная мода в парафинах, при которой уже возможно вращение цепи на 360° [48], реализуется при температурах лишь на несколько градусов ниже температуры плавления, то ротационные колебания в небольших угловых пределах могут происходить при гораздо более низких температурах. Вывод о наличии таких колебаний был сделан при исследовании релаксационных свойств поликристаллических n-алканов методом ультразвуковых импульсов [17], рентгеноструктурного анализа [48] и ЯМР [49]. Ранее также наблюдалось появление пиков α -дисперсии на кривых механических потерь при добавлении n-алканов с разной длиной молекул в чистый парафин $C_{20}H_{42}$ [15].

Таким образом, можно утверждать, что в чистых n-парафинах отсутствуют кристаллические дефекты типа кинков в кристаллических сердечниках ламелей, а γ -релаксация проявляется из-за размораживания подвижности концевых групп молекул на торцах ламелей, в то время как α -релаксация, обусловленная ротационными колебаниями, подавлена вплоть до температур плавления кристаллов из-за отсутствия в них дефектов. Смешивание парафинов с разными длинами цепей обуславливает менее плотную упаковку ламелей и приводит

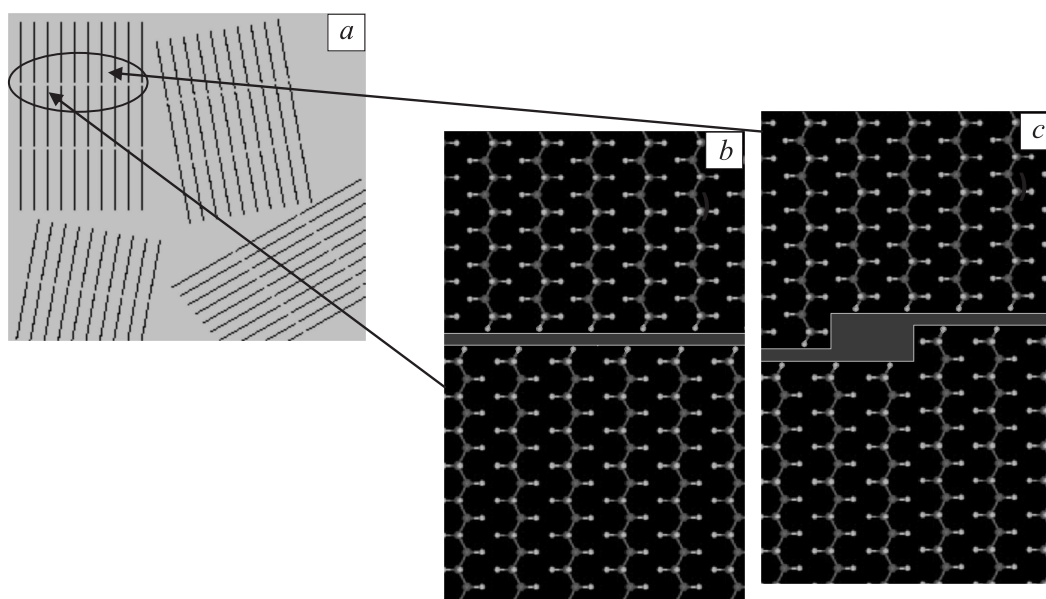


Рис. 4. Межламеллярная прослойка (a), узкая полость между ламелями чистого генейкозана (b) и полость между ламелями смеси докозана и генейкозана (c).

к увеличению межламеллярных промежутков, что приводит к размораживанию подвижности концов молекул на торцах ламелей при температурах ниже 100 К. В то же время увеличение свободного объема способствует реализации ротационных колебаний молекул и появлению α -релаксационных пиков.

Для лучшего понимания происхождения наблюдаемых релаксационных пиков были записаны кривые свечения от *n*-парафинов, поставляемых фирмой „Вектон“ и имеющих степень чистоты „Ч“. Поскольку в парафинах с такой степенью химической чистоты могут присутствовать молекулы с несколько отличающейся молекулярной массой, то подобные образцы можно рассматривать как предельные углеводороды с небольшой степенью полидисперсности. На рис. 5 представлены кривые свечения предельных углеводородов, поставляемых фирмой „Вектон“, — октадекан $C_{18}H_{38}$ и эйкозан $C_{20}H_{42}$.

Видно, что кривые свечения парафинов, имеющих примесь гомологов, имеют более сложную форму. Если на кривой свечения эйкозана имеются широкие и не очень интенсивные максимумы, которые можно отнести за счет γ - и α -релаксации при 125 и 245 К соответственно, то в октадекане низкотемпературный пик, соответствующий γ -релаксации, отсутствует, пики термолюминесценции наблюдаются при более высоких температурах (220 и 275 К), а в области от 150 до 200 К происходит монотонный рост интенсивности термолюминесценции. Можно думать, что отсутствие пика γ -релаксации у октадекана обусловлено той же причиной, что отсутствие γ -релаксации у смеси чистых докозана и гэйнекозана, т. е. связано с увеличением размера межламеллярных полостей. Интенсивные пики 220 и 275 К в области, близкой к температуре плавления

октадекана, могут иметь разное происхождение, определяемое локализацией ротационных колебаний, обуславливающих α -релаксацию. Рассчитанные для них энергии активации составляют 0.5 и 0.7 eV соответственно. Пик при 275 К ($E_{act} = 0.7$ eV) может соответствовать проявлению α -процесса, обусловленного разрушением электронных ловушек в районе дислокаций в кристаллитах, генерируемых у концевых групп молекул, а пик при 220 К ($E_{act} = 0.5$ eV) — α -процессу, соответствующему ротационному колебанию молекул в ограниченных пределах относительно оси „с“ на межламеллярных границах.

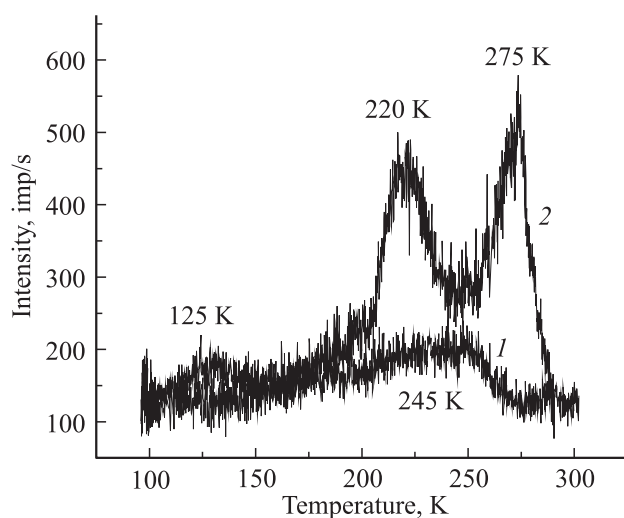


Рис. 5. Кривые свечения *n*-алканов — эйкозан $C_{20}H_{42}$ (1) и октадекан $C_{18}H_{38}$ (2).

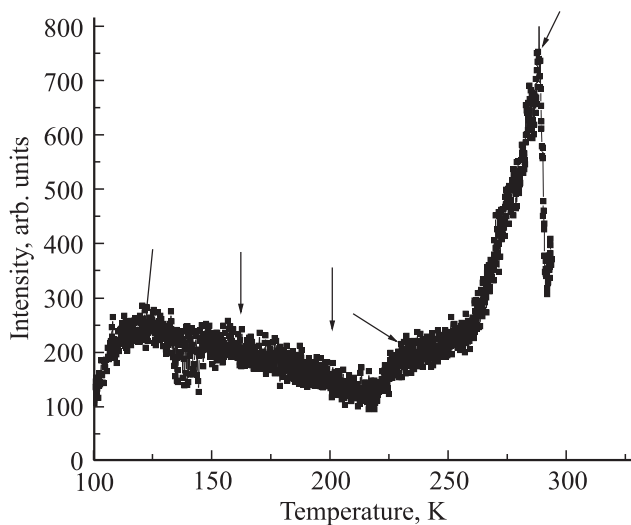


Рис. 6. Кривая свечения смеси *n*-алканов эйкозана и октадекана.

Энергии активации для максимумов эйкозана, рассчитанные нами по тому же методу, составляют 0.3 и 0.6 eV, что позволяет предполагать наличие межламеллярных областей размером в доли nm в эйкозана с небольшой степенью полидисперсности (чистота „Ч“), обуславливающих γ -релаксацию и недостаточно плотную упаковку ламелей, из-за которой ротационные колебания активируются уже при 236 K.

Следует отметить, что эти же парафины исследовались ранее методом радиотермолюминесценции. В [31,50] наблюдались релаксационные максимумы у эйкозана при температурах 160 и 204 K, а у октадекана при температурах 154 и 252 K, т.е. никакой корреляции и никакого закономерного сдвига температур по отношению к детектируемому нами термолюминесцентному пику не наблюдается. Например, γ -пик у эйкозана наблюдался нами при более низкой температуре, а α -пик при более высокой. К сожалению, в цитированных статьях не приводится никаких сведений по поводу чистоты (монодисперсности) образцов. К тому же использование гамма-излучения для возбуждения радиотермолюминесценции может приводить к образованию сшивок, которые, несомненно, изменяют релаксационные свойства материала. Сравнение данных, полученных двумя разными методами, позволяет сделать вывод об относительно большей надежности результатов, получаемых при использовании маломощной плазмы газового разряда в качестве ионизирующего источника.

Кривая свечения, полученная от смеси поликристаллических образцов полидисперсных образцов эйкозана и октадекана (рис. 6), заметно отличается от кривых свечения исходных парафинов. На ней хорошо разрешается интенсивный максимум при температуре 288 K и наблюдается некоторое увеличение интенсивности термолюминесценции при температурах 120, 155, 190 и 233 K.

Можно думать, что более богатая максимумами кривая свечения смеси парафинов с невысокой степенью химической чистоты отражает множественность дефектных мест структуры, обусловленную наличием молекул разной длины. В настоящее время представляется затруднительным конкретизировать их локализацию, поскольку неизвестно, происходит ли при кристаллизации фазовое разделение: т.е. молекулы одной длины образуют ламели одного размера, а молекулы большей или меньшей длины образуют ламели другого размера, или более короткие и более длинные молекулы входят в общий состав ламелей. В первом случае более крупные межламеллярные полости будут образовываться между ламелями разного размера, во втором случае кроме небольших межламеллярных полостей будут образовываться и внутриламеллярные полости между концевыми группами соседних молекул разной длины. Их присутствие может вызывать генерацию дислокаций. Для внесения ясности в этот вопрос предполагается в дальнейшем провести рентгеноструктурный анализ исследованных образцов в малых и больших углах. Следует также заметить, что пики люминесценции в области 140–190 K могут возникать из-за наличия в образцах молекулярного кислорода [50].

4. Выводы

Исследование релаксационных процессов в чистых и полидисперсных кристаллических *n*-парафинах и их смесей при помощи метода плазмоиндуцированной термолюминесценции показало, что релаксационные свойства *n*-парафинов в значительной степени определяются их полидисперсностью. В очень чистых поликристаллических образцах парафинов наблюдаются только низкотемпературные релаксационные переходы, обусловленные размораживанием подвижности концевых групп молекул в небольших межламеллярных полостях у поверхности ламелей. Любая другая подвижность отсутствует вплоть до температур, близких к температуре плавления кристаллов. В парафинах, в которых имеется некоторое количество гомологов (молекул с длиной, несколько отличающейся от длины цепей исследуемого парафина) реализуются как γ -, так и α -релаксационные процессы. Первые могут быть отнесены к размораживанию подвижности концевых групп как в межламеллярных полостях (как в чистых парафинах), так и к размораживанию подвижности атомных групп в области мелкомасштабных кристаллических дефектов (как в полиэтилене). Вторые, по всей вероятности, обусловлены ротационными колебаниями сегментов молекул у поверхностей ламелей или во внутриламеллярных (внутрикристаллических) областях, образующихся около дислокаций в кристаллах. Причем от величины углов поворота зависит температура наблюдаемого релаксационного перехода.

Список литературы

- [1] Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева. Релаксационные свойства полимеров. *Химия*, М. (1992). 384 с.
- [2] Г.М. Бартнев, Р.М. Алигулиев, Д.М. Хитеева. *Сер. ВМС А* **23**, 2003 (1981).
- [3] Л.А. Осинцева, Л.Ю. Златкевич, М.Б. Константинопольская, В.Г. Никольский, В.А. Сокольский, А.В. Крюков. *Сер. ВМС А* **16**, 340 (1974).
- [4] Jon S. Kauffman, C. Dybowski. *J. Pol. Sci. B* **27**, 2203 (1989).
- [5] A.M. Mayes. *Macromolecules* **27**, 3114 (1994).
- [6] А. Вудворт, Дж. Сойер. В сб.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. Мир. М. (1968). С. 329.
- [7] Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. Мир. М. (1968). 380 с.
- [8] Г.М. Бартнев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Наука. Новосибирск. (1986). 259 с.
- [9] A.I. Slutsker, Yu.I. Polykarov, K.V. Vasil'eva. *Techn. Phys.* **47**, 880 (2002).
- [10] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, Yu.A. Emelyanov, V.A. Stepanov. *Polymer Bull.* **9**, 98 (1983).
- [11] V.A. Berstein, V.M. Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers. Physics, Chemistry, Analysis, Technology*. Ellis Horwood, N. Y. (1994). 430 p.
- [12] K.H. Illers. *Rheol. Acta* **3**, 185 (1964).
- [13] K.H. Illers. *Rheol. Acta* **3**, 202 (1964).
- [14] J.M. Crissman, E. Passaglia. *J. Appl. Phys.* **42**, 4636 (1971).
- [15] J.M. Crissman. *J. Appl. Phys.* **45**, 4190 (1974).
- [16] J.M. Crissman. *J. Appl. Phys.* **66**, 169 (1989).
- [17] K. Tsuge, H. Enjoji, H. Terada, Y. Ozawa, Y. Wada. *J. Appl. Phys.* **1**, 270 (1962).
- [18] A. Mueller. *Proc. Royal Soc. A* **138**, 514 (1932).
- [19] M. Matsuo, Y. Bin, C. Xu, L. Ma, T. Nakaoki, T. Suzuki. *Polymer* **44**, 4325 (2003).
- [20] В.А. Вонсяцкий, Г.Я. Боярский. В сб.: Новые методы исследования полимеров. Наукова Думка. Киев. (1975). С. 169.
- [21] A.A. Kalachev, S.Yu. Lobanov, T.L. Lebedeva, N.A. Plate. *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 295 (1993).
- [22] F. Massines, D. Mary, C. Laurent, C. Mayoux. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 493 (1993).
- [23] И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. Радиотермомлюминесценция полимеров. *Химия*. М. (1991). 123 с.
- [24] L. Zlatkevich. *Radiothermoluminescence and Transitions in Polymers*. Springer-Verlag. New York. (1989) p. 200.
- [25] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова, В.Л. Ковальский. Патент РФ № 2112650 (2003).
- [26] Д.В. Лебедев, Е.Н. Власова, Е.М. Иванькова, А.А. Калачев, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, А.В. Нашекин, Е.И. Радованова. *ЖСХ* **51**, Прил. 120 (2010).
- [27] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, В.А. Марихин, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова. *Измер. техника* **8**, 28 (2005).
- [28] В.Г. Никольский, В.А. Точин, Н.Я. Бубен. *ФТТ* **5**, 2248 (1963).
- [29] Е.Л. Франкевич. *Успехи химии* **35**, 1161 (1966).
- [30] В.А. Аулов, Ю.А. Зубов, Г.И. Мухамедов, Н.Ф. Бакеев, Ф.Ф. Сухов, Н.А. Словохотова. *ДАН СССР* **222**, 136 (1975).
- [31] Р. Партридж. В сб.: Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. Атомиздат, М. (1978). С. 176.
- [32] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. *Сер. ВМС А* **23**, 658 (1981).
- [33] A. Markiewicz, R.J. Fleming. *J. Pol. Sci.* **24**, 1713 (1986).
- [34] Д.В. Лебедев. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров. Канд. дисс. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия.
- [35] N. Ueno, K. Sugito. *Phys. Rev. B* **34**, 6386 (1986).
- [36] K.J. Less, E.G. Wilson. *J. Phys. C* **6**, 3110 (1973).
- [37] G. Teysse, C. Laurent. *IEEE Trans. On Dielect. & Electric. Ins.* **12**, 857 (2005).
- [38] D. Cubero, N. Quirke, D.F. Coker. *Chem. Phys. Lett.* **370**, 21 (2003).
- [39] S. Noda, L. Kevan. *J. Phys. Chem.* **79**, 2866 (1975).
- [40] А.В. Ванников, В.К. Матвеев, В.П. Сичкарь, А.П. Тютнев. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. Наука, М. (1982). 272 с.
- [41] I. Boustead, A. Charlesby. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **316**, 291 (1970).
- [42] R.H. Partridge. *J. Pol. Sci. A* **3**, 2817 (1965).
- [43] В.В. Антонов-Романовский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **10**, 477 (1966).
- [44] J. Hagekyriakou, R.J. Fleming. *J. Phys. D* **15**, 163 (1982).
- [45] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 115 (2002).
- [46] Da-Fei Feng, L. Kevan, H. Yoshida. *J. Chem. Phys.* **61**, 4440 (1974).
- [47] M. Meunier, N. Quirke. *J. Chem. Phys.* **113**, 369 (2000).
- [48] E.A. Cole, D.R. Holmes. *J. Polym. Sci.* **46**, 147 (1960).
- [49] S. Fujiwara, I. Yamaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30**, 779 (1957).
- [50] I. Boustead. *Nature* **225**, 846 (1970).