

УДК 541.64+539.3+543.42

К.А. Прохоров<sup>1</sup>, Е.А. Сагитова<sup>1</sup>, Г.Ю. Николаева<sup>1</sup>, П.П. Пашинин<sup>1</sup>,  
Т.В. Власова<sup>1</sup>, С.А. Jones<sup>2</sup>, S.J. Shilton<sup>2</sup>, С.А. Гордеев<sup>3</sup>, Б.Ф. Шклярук<sup>4</sup>,  
А.А. Стрельченко<sup>5</sup>, Б.Л. Крит<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

<sup>2</sup>University of Strathclyde

<sup>3</sup>UWI Technology Ltd

<sup>4</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

<sup>5</sup>МАТИ – Российский государственный технологический университет  
им. К.Э. Циолковского

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*В работе анализируются возможности спектроскопии комбинационного  
рассеяния света для анализа структуры поливинилхлорида.*

### **Введение**

Развитие методов диагностики структуры поливинилхлорида (ПВХ) имеет большое значение для практических применений, так как ПВХ - один из наиболее широко используемых полимеров. Кроме того, в настоящее время активно развиваются способы производства новых функциональных материалов на основе ПВХ.

Для молекул ПВХ характерны две упорядоченные конфигурации - синдиотактическая и изотактическая [1]. Молекулы синдиотактического ПВХ с конформацией плоского зигзага (*транс*-конформацией) кристаллизуются с образованием орторомбической решетки, элементарная ячейка которой содержит по два мономерных звена от каждой из двух проходящих через нее молекул [2-5]. В некристаллической фазе ПВХ, помимо атактических цепей, могут присутствовать участки цепей в синдиотактической и изотактической конфигурации в различных конформационных состояниях [6].

Для молекул промышленного ПВХ характерно наличие большого числа конфигурационных и конформационных дефектов, и, как следствие, низкая степень кристалличности. Кроме того, методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для различных марок ПВХ было установлено, что кристаллиты имеют малые размеры, причем их совершенство и размер могут сильно различаться [7]. Было показано, что увеличению размеров кристаллитов в направлении оси макромолекулы препятствует наличие изотактических последовательностей в цепи. Вследствие этого, происходит кристаллизация коротких синдиотактических сегментов, принадлежащих различным молекулам или одной и той же молекуле, в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы.

Вследствие низкой степени кристалличности ПВХ, характеристика его структуры методами РСА и ДСК является малоинформативной. В то же время, метод спектроскопии КР потенциально является очень эффективным для исследования материалов с низкой степенью кристалличности, так как спектры КР содержат информацию о молекулах в различных фазовых, конфигурационных и конформационных состояниях. Исследование методом спектроскопии КР является неразрушающим и не требует какой-либо предварительной подготовки образцов. Тем не менее, этот метод мало применяется при исследовании материалов из ПВХ.

Правила отбора и симметрия колебаний в ИК и КР-спектрах ПВХ анализировались в работах [1,8,9] для отдельных молекул и в работе [5] для орторомбической кристаллической фазы. Для синдиотактических молекул в конформации плоского зигзага характерны КР-активные колебания симметрии  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . При учете межмолекулярного взаимодействия в орторомбической кристаллической решетке наблюдается расщепление каждой линии, отвечающей колебанию отдельной синдиотактической цепи в конформации плоского зигзага, на две линии, и в спектре КР кристаллического ПВХ должны проявляться колебания симметрии  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ .

Авторы работы [6] анализировали диапазон спектра КР от 600 до 710  $\text{см}^{-1}$ , отвечающий валентным колебаниям С-С1 связей. Было выдвинуто предположение, что в этом диапазоне наблюдаются девять линий, причем форма каждой линии описывается функцией Лоренца. Две линии были отнесены к колебаниям синдиотактических молекул в кристаллическом состоянии - асимметричное валентное колебание С-С1 связи с максимумом 608  $\text{см}^{-1}$  симметрии  $B_{3g}$  и симметричное валентное колебание С-С1 связи с максимумом 638  $\text{см}^{-1}$  симметрии  $A_g$ . Остальные семь линий были отнесены к колебаниям изотактических и синдиотактических молекул в различных конформационных состояниях в некристаллической фазе. Утверждалось, что интегральные интенсивности линий в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей могут быть использованы для расчета содержания орторомбической кристаллической фазы и тактичности ПВХ. В качестве нормировочной интенсивности предлагалось использовать суммарную интегральную интенсивность в этом диапазоне.

В следующих работах этот спектральный диапазон использовался для расчета параметров ориентации молекул в кристаллической фазе и коротких синдиотактических цепей в некристаллической фазе [10-12]. В частности, было установлено [11], что в растянутом ПВХ короткие синдиотактические молекулы в некристаллической фазе более высоко ориентированы, чем кристаллиты. Поляризованные спектры КР в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей также использовались для анализа структуры гелей ПВХ [13].

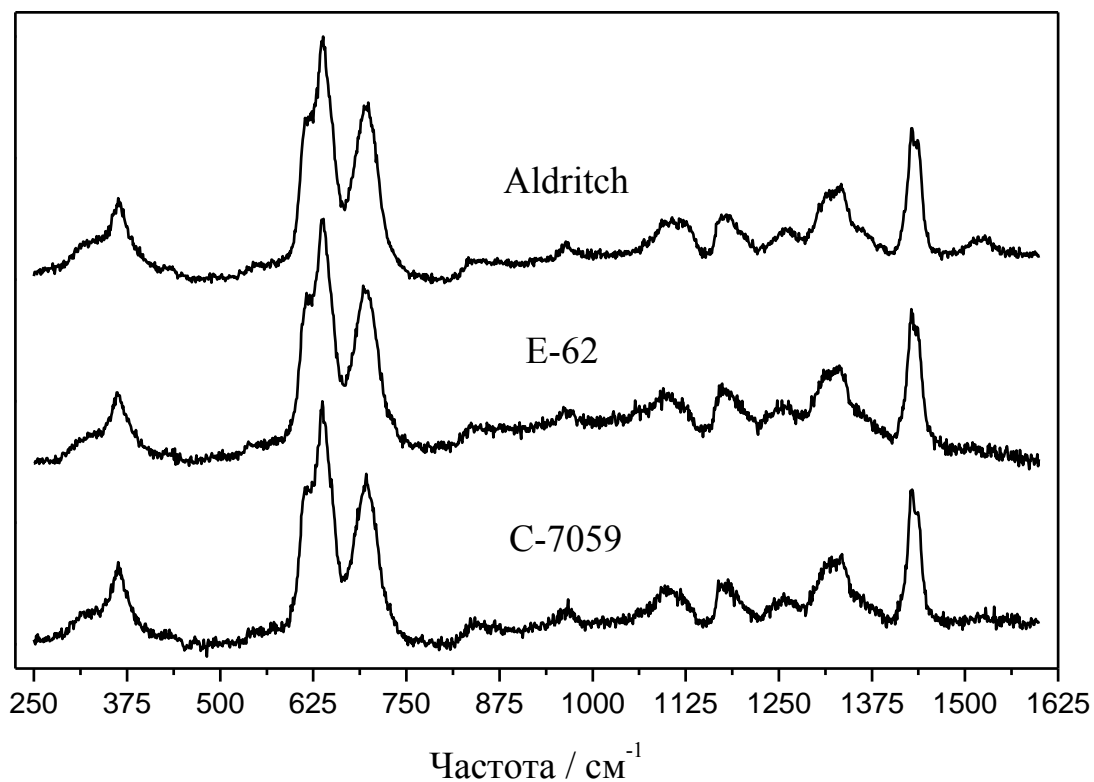


Рис. 1. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), и ПВХ фирмы Aldritch

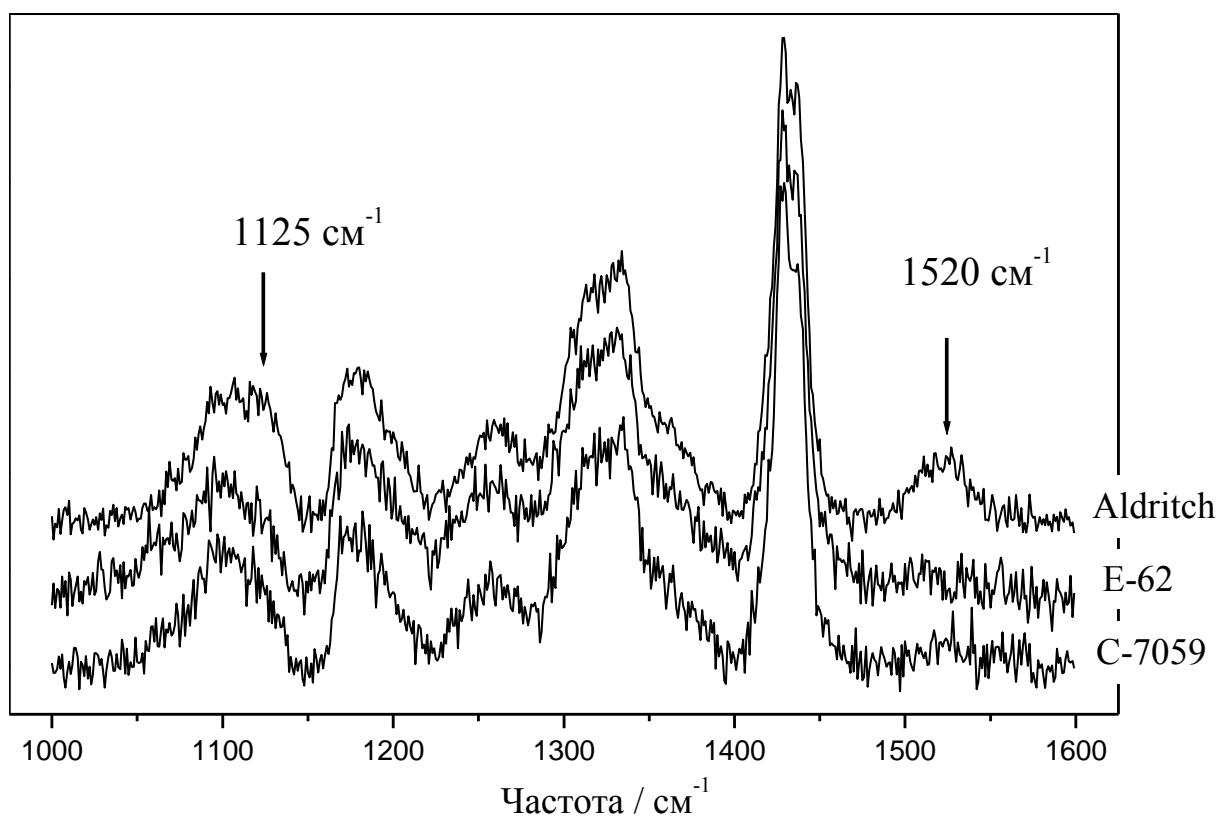


Рис. 2. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), и ПВХ фирмы Aldritch

Таким образом, большинство опубликованных работ по исследованию структуры ПВХ методом спектроскопии КР основаны на анализе узкого спектрального диапазона в области валентных колебаний С-С1 связей. Однако, несмотря на удовлетворительное согласие полученных методом спектроскопии КР результатов с данными теоретических расчетов и результатами исследований других структурных методов, разложение спектра КР ПВХ в области валентных колебаний С-С1 связей на девять составляющих является неоднозначным из-за сильного перекрытия линий. Более того, помимо основных девяти линий, в работах [6,10,13] при анализе спектра использовались еще четыре дополнительных линии, отнесение которых остается неясным.

Большие возможности резонансной спектроскопии КР при определении степени дегидрохлорирования ПВХ, которое доминирует в процессе его термодеструкции, были показаны как для чистого ПВХ [14], так и для полимерных смесей на основе ПВХ [15]. Благодаря резонансному усилению интенсивности КР становится возможным зарегистрировать присутствие сопряженных полиенов в экстремально малых концентрациях – до 0.0001% [15]. Установлено, что при дегидрохлорировании ПВХ в спектре КР появляются новые резонансно усиленные линии сопряженных полиенов на частотах около 1127 и 1515 см<sup>-1</sup>, отвечающие соответственно валентным колебаниям =C-C= и -(C=C)<sub>n</sub>- связей [15,16]. Интенсивность линии около 1127 см<sup>-1</sup> определяется степенью деградации ПВХ, а положение максимума линии  $\nu$  (в см<sup>-1</sup>), отвечающей валентным колебаниям -(C=C)<sub>n</sub>- связей, напрямую связано с длиной последовательности сопряженных полиенов  $n$  [14,15]:

$$\nu = 1461 + 151.2 \times \exp(-0.0708n). \quad (1)$$

Длина волны возбуждающего излучения  $\lambda$  (в нм) и длина последовательности сопряженных полиенов  $n$ , для которой наблюдается резонансное усиление КР при данной длине волны возбуждения, связаны следующим соотношением [14]:

$$\lambda = 700 - 537.7 \times \exp(-0.0768n). \quad (2)$$

Таким образом, при увеличении длины волны возбуждения резонансные условия наблюдаются для более длинных последовательностей сопряженных полиенов. Содержание последовательностей сопряженных полиенов с длиной  $n$ , соответствующей резонансному возбуждению, может быть оценено по отношению интенсивности линии КР, отвечающей валентным колебаниям -(C=C)<sub>n</sub>- связей, к интенсивности линии КР ПВХ с максимумом 1440 см<sup>-1</sup>, отвечающей деформационным колебаниям С-Н связей [14].

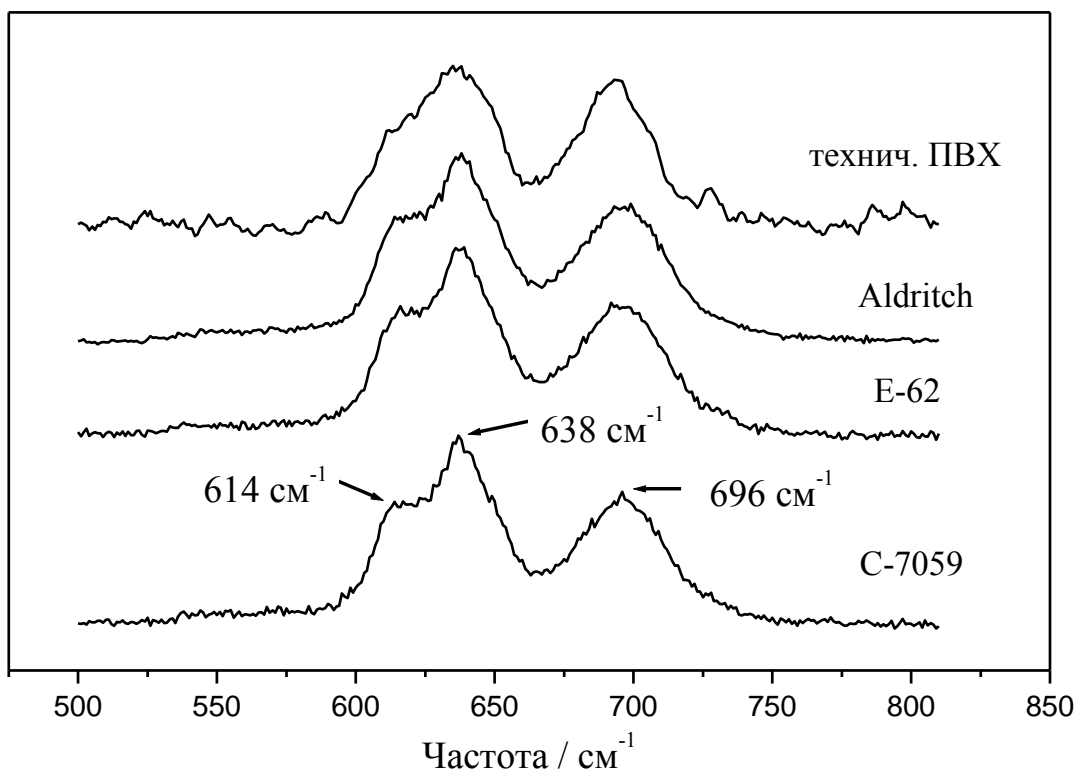


Рис. 3. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), ПВХ фирмы Aldritch и технического ПВХ

В работе [17] было показано, что при дегидрохлорировании в спектре КР ПВХ, наряду с линиями около  $1127$  и  $1515\text{ см}^{-1}$ , появляются линии с максимумами  $2143$ ,  $2625$ ,  $3017$  и  $3175\text{ см}^{-1}$ , соответствующие обертонам и составным тонам колебаний сопряженных полиенов. В работе [16] по спектрам КР были рассчитаны параметры ориентации последовательностей сопряженных полиенов. Так как сопряженные полиены локализируются в некристаллических областях ПВХ, то их ориентация характеризует ориентацию молекул ПВХ в некристаллической фазе. Преимуществом этого подхода является более простая и надежная процедура анализа спектров по сравнению с анализом диапазона валентных колебаний С-С1 связей. В работе [18] для определения ориентации молекул в некристаллических областях ПВХ анализировались резонансно усиленные линии КР внедренных молекул красителя.

Несмотря на успехи в развитии спектроскопии КР для исследования структуры ПВХ, необходимо решить много задач для реализации полного потенциала этого метода. В частности, области спектра КР, помимо диапазона валентных колебаний С-С1 связей, должны быть проанализированы с целью идентификации спектральных особенностей, чувствительных к молекулярной и надмолекулярной структуре ПВХ. Целью данной работы является исследование методом спектроскопии КР четырех марок промышленного ПВХ и полволоконных мембран, используемых для разделения кислорода и озона [19].

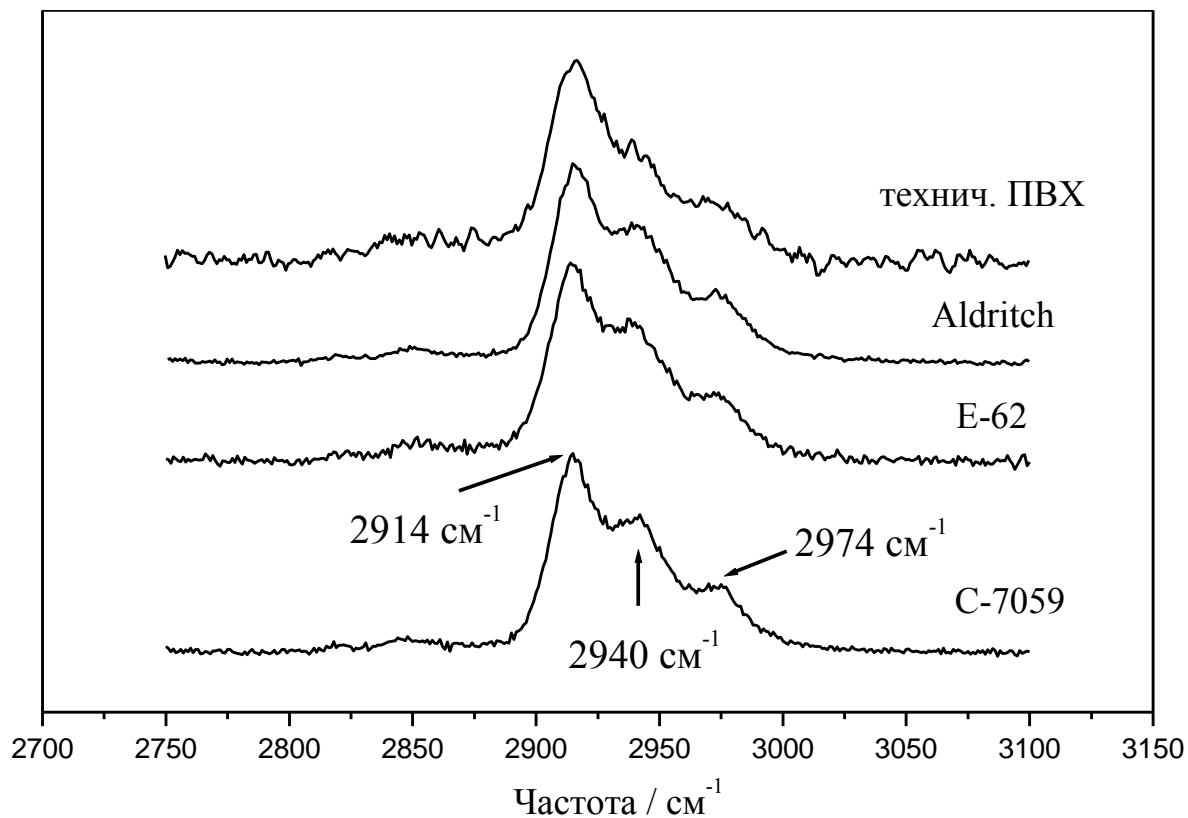


Рис. 4. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), ПВХ фирмы Aldrich и технического ПВХ

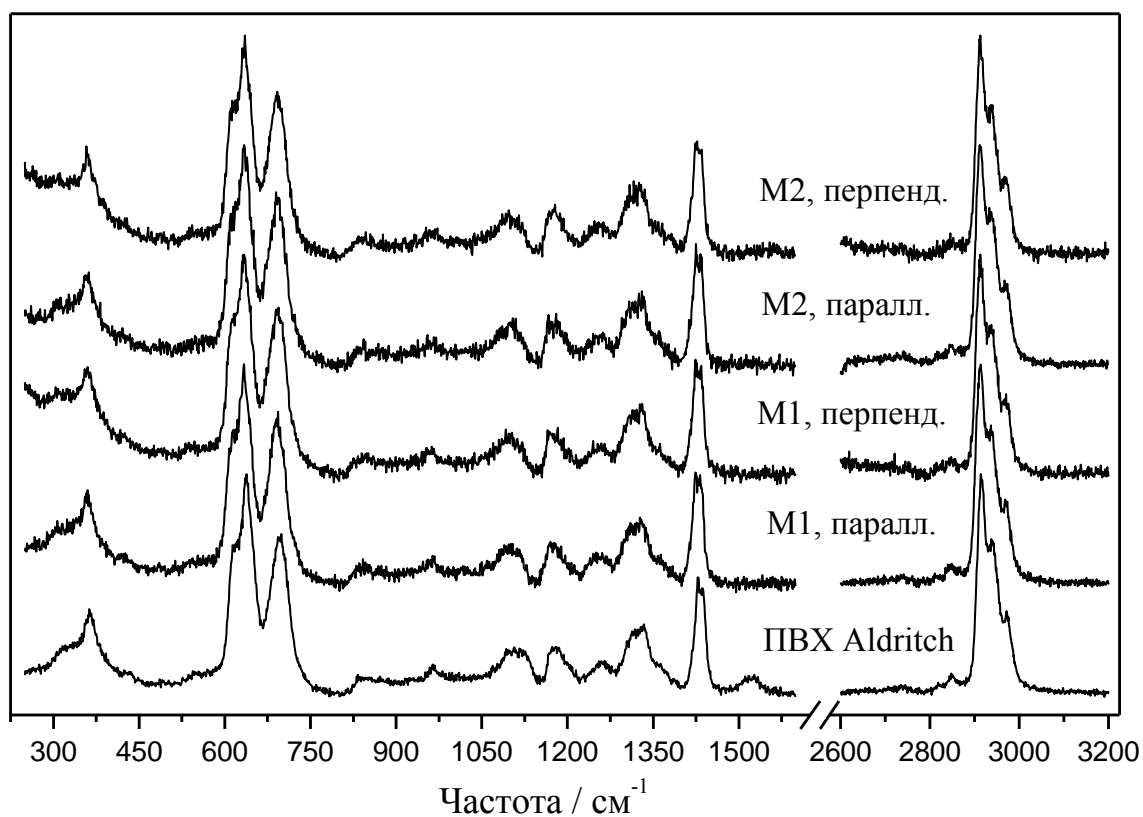


Рис. 5. Спектры КР исходного ПВХ и мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения.

## Экспериментальная часть

В работе исследуются три марки промышленного ПВХ в виде порошка, одна пленка технического ПВХ и две газоразделительные полволоконные мембраны. Порошки были получены методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), и один куплен у фирмы Aldrich (код 389293). Пленка технического ПВХ была вырезана из отлитой заготовки для производства трубчатых катетеров.

Процесс изготовления полволоконных мембран из ПВХ фирмы Aldrich детально описан в работе [19]. Реологическое воздействие в процессе производства приводят к возникновению молекулярной ориентации в тонком поверхностном слое – порядка 100 нм. Мембрана М2 изготовлена при более высокой скорости экструзии и скоростью обдувки газа после экструзии, чем мембрана М1. Ожидалось, что ориентация молекул в поверхностном слое мембраны М2 выше, чем для мембраны М1.

Установка для записи спектров КР включала  $Ar^+$ - $Kr^+$  лазер (Stabilite 2018, Spectra-Physics), двойной монохроматор (U1000, Jobin Yvon), охлаждаемый ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Спектры были записаны при рассеянии на  $90^\circ$  со спектральным разрешением  $5\text{ см}^{-1}$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Спектры КР регистрировались в диапазоне от 250 до  $3100\text{ см}^{-1}$ . Однако в диапазоне от 1600 до  $2750\text{ см}^{-1}$  линий КР ПВХ обнаружено не было. Для полволоконных мембран спектры КР регистрировались при параллельной и перпендикулярной ориентации оси волокна относительно направления поляризации лазерного излучения.

Для точного определения характеристик линий экспериментальный спектр аппроксимировался суммой нескольких линий. Форма каждой из линий описывалась взвешенной суммой функций Лоренца и Гаусса:

$$y = I_0 \left[ \mu \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{4(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} + (1 - \mu) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{\gamma^2}(\nu - \nu_0)^2\right) \right], \quad (3)$$

где  $0 \leq \mu \leq 1$ ;  $I_0$ ,  $\nu_0$  и  $\gamma$  - интегральная интенсивность, положение максимума и полная ширина линии на половине высоты соответственно. Фон описывался многочленом второго порядка.

Порошки ПВХ С-7059, Е-62 и фирмы Aldrich были исследованы методами РСА и ДСК. Экспериментальные установки и методики записи спектров РСА и кривых ДСК детально описаны в [20].

## Результаты и обсуждение

Исследование методами РСА и ДСК порошков С-7059, Е-62 и фирмы Aldrich показало, что степень кристалличности этих образцов близка к нулю. На Рис. 1 представлены спектры КР этих порошков. Для сравнения спектры на этом и последующих рисунках нормированы на пиковую интенсивность самой интенсивной линии в диапазоне. Обнаружено, что

спектры КР всех трех марок ПВХ практически идентичны за исключением присутствия в спектре ПВХ фирмы Aldrich дополнительной линии около  $1520\text{ см}^{-1}$  и высокочастотного крыла у линии с максимумом  $1100\text{ см}^{-1}$ , которое, по-видимому, обусловлено дополнительной линией с максимумом  $1125\text{ см}^{-1}$ . Эти отличия более детально показаны на Рис. 2. Мы полагаем, что эти дополнительные линии в спектре ПВХ фирмы Aldrich отвечают колебаниям сопряженных полиенов, возникших вследствие дегидрохлорирования этого образца.

Полагая значение положения максимума линии  $\nu$ , отвечающей валентным колебаниям  $-(C=C)_n-$  связей, равным  $1520\text{ см}^{-1}$ , из формулы (1) получаем  $n = 12$ . Это значение соответствует длине последовательности сопряженных полиенов  $n$ , для которой наблюдается резонансное возбуждение при длине волны лазерного излучения  $488\text{ нм}$  (формула (2)).

В отличие от спектров порошков С-7059, Е-62 и Aldrich, в спектре технического ПВХ линии КР были значительно менее интенсивные, и наблюдалась высокоинтенсивная полоса люминесценции. Поэтому с хорошим отношением сигнал/шум удалось зарегистрировать только линии в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей (Рис. 3) и в диапазоне  $2750 - 3100\text{ см}^{-1}$  (Рис. 4).

В диапазоне от  $500$  до  $800\text{ см}^{-1}$  спектр КР всех исследуемых образцов хорошо описывался тремя линиями. Спектральные характеристики линий представлены в Таблице 1. Интегральная интенсивность каждой линии нормирована на сумму интегральных интенсивностей всех трех линий.

Поскольку степень кристалличности наших образцов близка к нулю, то интенсивность линий, соответствующих колебаниям молекул в кристаллической фазе, также должна быть мала. Таким образом, три интенсивные линии с максимумами  $614$ ,  $638$  и  $696\text{ см}^{-1}$  должны соответствовать колебаниям молекул в некристаллической фазе. Это предположение подтверждается относительно высокими значениями ширины этих линий (Таблица 1). Мы не наблюдали в спектрах исследуемых образцов линий КР с максимумами  $623$ ,  $647$ ,  $680$  и  $704\text{ см}^{-1}$ , которые были отнесены к колебаниям молекул в некристаллической фазе в работе [6], а также четырех дополнительных линий с максимумами около  $545$ ,  $570$ ,  $730$  и  $760\text{ см}^{-1}$ . Необходимо отметить, что для некоторых исследуемых образцов наблюдалось очень слабое дополнительное рассеяние с максимумом около  $638\text{ см}^{-1}$ , которое не описывалось в рамках модели трех линий. Мы полагаем, что это слабое рассеяние соответствует симметричным валентным колебаниям С-С1 связи в молекулах в орторомбической кристаллической решетке.

Спектр технического ПВХ в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей заметно отличается от спектров порошков (Рис. 3). Из Таблицы 1 видно, что значения ширины и интегральной интенсивности линии с максимумом  $614\text{ см}^{-1}$  выше в спектре технического ПВХ, а интегральная



интенсивность линий с максимумами 638 и 696  $\text{см}^{-1}$  соответственно ниже и выше по сравнению с другими образцами. Отметим, что распределение интенсивности КР в спектре технического ПВХ в этом диапазоне очень напоминает распределение интенсивности в спектрах КР ПВХ гелей. При уменьшении содержания ПВХ в гелях, сопровождающемся уменьшением степени кристалличности, наблюдается монотонное возрастание интенсивности линии около 696  $\text{см}^{-1}$  относительно интенсивности линии около 638  $\text{см}^{-1}$  [13].

В работах [6,11] утверждается, что линия с максимумом 614  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям сегментов молекул в синдиотактической конфигурации в конформации плоского зигзага в некристаллической фазе, а линии с максимумами около 638 и 696  $\text{см}^{-1}$  - колебаниям молекул в изотактической конфигурации в конформациях TGTG\*TG и TGTGTG в некристаллической фазе. Здесь G и G\* - соответственно право- и левоповоротные гош-конформеры. Таким образом, отличия в спектре КР технического ПВХ от спектров других образцов могут свидетельствовать о различии в конфигурационном и конформационном порядке молекул.

Таблица 1. Спектральные характеристики линий КР ПВХ в диапазоне 500 – 800  $\text{см}^{-1}$

Образец	Линия N 1			Линия N 2			Линия N 3		
	$\nu_0$	$\gamma$	$I_0$	$\nu_0$	$\gamma$	$I_0$	$\nu_0$	$\gamma$	$I_0$
C-7059	613	17	0.12	638	29	0.50	696	36	0.38
E-62	614	17	0.12	638	28	0.49	696	37	0.40
Aldritch	614	16	0.09	638	30	0.52	697	36	0.38
технический	613	22	0.15	638	30	0.33	692	33	0.52
M1 (паралл.)	614	18	0.12	638	29	0.44	696	36	0.43
M1 (перпенд.)	615	18	0.11	638	30	0.47	697	37	0.42
M2 (паралл.)	615	19	0.12	639	29	0.45	696	37	0.43
M2 (перпенд.)	614	18	0.11	639	30	0.48	697	37	0.41

Обозначения в Таблице:  $I_0$ ,  $\nu_0$  и  $\gamma$  - соответственно нормированная интегральная интенсивность, положение максимума и полная ширина линии на половине высоты. Интенсивность каждой линии нормирована на суммарную интегральную интенсивность КР в диапазоне валентных колебаний C-Cl связей.

В диапазоне спектра КР от 2750 до 3100  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 4) наблюдаются самые интенсивные линии ПВХ, но анализ этого участка спектра сильно затруднен из перекрытия большого числа линий. Спектры всех исследуемых образцов в этом диапазоне хорошо описывались пятью линиями. Три интенсивные линии наблюдались на частотах 2914, 2940 и 2974  $\text{см}^{-1}$ , и их полная ширина была равна соответственно 20, 32 и 25  $\text{см}^{-1}$ . Две слабые линии наблюдались на частотах 2850 и 2820  $\text{см}^{-1}$  с полной шириной соответственно 25 и 10  $\text{см}^{-1}$ . Отметим, что все пять линий легко различимы при визуальном анализе спектра.

В литературе было найдено мало данных об отнесении колебаний в

этой области. В работах [6,13] отмечалось, что интенсивность КР в диапазоне от 2750 до 3100  $\text{см}^{-1}$  мало зависит от конфигурационного и конформационного состава макромолекул ПВХ. Авторы работы [4] полагают, что для ИК-спектра молекулы ПВХ верно следующее отнесение линий: линии с максимумом около 2820 и 2968  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям С-Н связи, линия с максимумом около 2849  $\text{см}^{-1}$  - симметричным валентным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ , линии с максимумом около 2914 и 2930  $\text{см}^{-1}$  - ассиметричным валентным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ . Это отнесение находится в хорошем согласии с результатами теоретического расчета колебаний синдиотактической цепи в *транс*-конформации [21]

В диапазоне от 2750 до 3100  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 4) спектр технического ПВХ отличается от спектров порошков С-7059, Е-62 и Aldrich более слабой интенсивностью линии около 2940  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с линией около 2915  $\text{см}^{-1}$ . По-видимому, обе эти линии соответствуют ассиметричным валентным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ . Отметим, что в спектре ПВХ фирмы Aldrich не удалось зарегистрировать линию с максимумом 3017  $\text{см}^{-1}$ , которая по данным работы [17] соответствует обертому колебанию сопряженных полиенов.

На Рис. 5 представлены спектры КР исходного ПВХ фирмы Aldrich и двух мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения. Поскольку зарегистрировать молекулярную ориентацию в поверхностном слое толщиной порядка 100 нм при используемых условиях регистрации спектров не представлялось возможным, то при исследовании мембран, прежде всего, анализировались изменения в спектрах, которые могли бы свидетельствовать об изменении фазового и конформационного состава молекул при производстве мембран. Таких изменений в спектре КР мембран по сравнению со спектром исходного ПВХ мы не зарегистрировали. Единственное отличие спектров мембран от спектра порошка Aldrich – это отсутствие в спектре мембран линий около 1125 и 1520  $\text{см}^{-1}$ , которые отвечают колебаниям сопряженных полиенов, возникающих вследствие термодеструкции ПВХ.

Спектры обеих мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения оказались идентичны. Единственное отличие – это более высокая интенсивность рассеяния около 250  $\text{см}^{-1}$  в спектрах, записанных при перпендикулярной ориентации оси мембраны, по сравнению со спектрами, записанными при параллельной ориентации оси мембраны (Рис. 5). При этом интенсивность рассеяния около 250  $\text{см}^{-1}$  в спектре исходного ПВХ оказалась еще ниже. По-видимому, этот факт объясняется формой волокна.

## **Заключение**

В работе представлены результаты исследования спектров КР различных марок ПВХ и полволоконных газоразделительных мембран из ПВХ. Спектры ПВХ, изготовленного методами суспензионной и эмульсионной полимеризации, и ПВХ фирмы Aldrich оказались идентичны. Показано, что линии с максимумами 614, 638 и 696 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям С-С1 связи молекул в некристаллической фазе. Для ПВХ фирмы Aldrich наблюдались дополнительные линии с максимумами 1125 и 1520 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям сопряженных полиенов, возникших вследствие дегидрохлорирования этого образца. В спектре КР пленки технического ПВХ, вырезанной из отлитой заготовки для производства трубчатых катетеров, наблюдались все линии, характерные для других образцов, однако распределение интенсивностей КР значительно отличалось. Этот факт был объяснен различием в конфигурационном и конформационном составе молекул этих образцов. Спектры полволоконных мембран, изготовленных при различном уровне реологического воздействия, оказались идентичны за исключением более высокой интенсивности рассеяния около 250 см<sup>-1</sup> в спектрах, записанных при перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно направления поляризации возбуждающего излучения, по сравнению со спектрами, записанными при параллельной ориентации оси мембраны. По-видимому, этот факт объясняется формой волокна.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 11-02-01097-а) и частично финансируется Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-368.2012.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krimm S. // Pure Appl. Chem. 1968. Т. 16. № 2-3. С. 369.
2. Wilkes C.E., Folt V.L., Krimm S. // Macromolecules. 1973. Т. 6. № 2. С. 235.
3. Krimm S., Liang C.Y. // J. Polym. Sci. B. 1956. Т. 22. № 100. С. 95.
4. Krimm S. // Adv. Polym. Sci. 1960. Т. 2/1. С. 120.
5. Moore W.H., Krimm S. // Die Makromolekul. Chem. Suppl. 1975. Т. 1. № S19751. С. 491.
6. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // Polymer. 1978. Т. 19. № 7. С. 773.
7. Scherrenberg R.L., Reynaers H., Gondard C., Verluyten J.-P. // Macromolecules. 1993. Т. 26. № 16. С. 4118.
8. Koenig J.L., Druesedow B.F. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. Т. 7. № 6. С. 1075.
9. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // Polymer. 1976. Т. 17. № 4. С. 355.
10. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Polym. Sci. B. 1978. Т. 16. № 12. С. 2115.
11. Bower D.I., King J., Maddams W.F. // J. Macromol. Sci. B. 1981. Т. 20. № 3. С. 305.
12. King J., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. Т. 35. № 3. С. 787.
13. Jackson R.S., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Polym. Sci. B. 1990. Т. 28. № 6. С. 837.
14. Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., Kip B.J. // Polym. Degrad. Stabil. 1993. Т. 42. № 3. С. 323.
15. Dong J., Fredericks P.M., George G.A. // Polym. Degrad. Stabil. 1997. Т. 58. № 1-2. С.

159.

16. Voyiatzis G.A., Andrikopoulos K.S., Papatheodorou G.N., Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Kapoutsis J.A., Anastasiadis S.H., Fytas G. // *Macromolecules*. 2000. Т. 33. № 15. С. 5613.

17. Liebman S.A., Foltz C.R., Reuwer J.F., Obremski R.J. // *Macromolecules*. 1971. Т. 4. № 1. С. 134.

18. Voyiatzis G.A., Andrikopoulos K.S. // *Appl. Spectrosc.* 2002. Т. 56. № 4. С. 528.

19. Jones C.A., Gordeyev S.A., Shilton S.J. // *Polymer*. 2011. Т. 52. № 4. С. 901.

20. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Баранов А.О., Шклярчук Б.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2012. Т. 54Б. № 1. С. 73.

21. Rubcic A., Zerbi G. // *Macromolecules*. 1974. Т. 7. № 6. С. 754.