

УДК 543.42 : 547.912.4

**ПОЛОСЫ РЕГУЛЯРНОСТИ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ
ПОЛИМЕРОВ С НАРУШЕНИЯМИ ПЕРИОДИЧНОСТИ СТРОЕНИЯ***Кумпаненко И. В., Чуканов Н. В.*

Рассмотрены работы, посвященные исследованию микроструктуры полимеров с помощью методов, основанных на измерении интенсивностей полос в ИК-спектрах. Обоснована кластерная модель, в рамках которой предложена классификация полос и проанализированы возможности использования ИК-спектроскопии для определения различных структурных параметров макромолекул.

Библиография — 142 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1627
II. Основные проблемы ИК-спектроскопии нерегулярных полимеров	1627
III. Структурная модель и кластерное приближение	1630
IV. Эмпирический подход к исследованию микроструктуры полимеров	1633
V. Зависимость интенсивности и ширины полос регулярности от длины макромолекулярной спирали	1639
VI. Классификация полос в ИК-спектрах полимеров	1642
VII. Полосы регулярности и распределение по длинам регулярных сегментов в макромолекулах	1643
VIII. Несколько примеров исследования микроструктуры полимеров с помощью полос регулярности	1644

I. ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения как в практической, так и в теоретической областях инфракрасной спектроскопии полимеров связаны в первую очередь с изучением структуры и колебательных свойств макромолекул, имеющих более или менее выраженные нарушения периодичности строения. Интерес к этим исследованиям понятен, поскольку подавляющее большинство полимерных материалов состоит именно из таких макромолекул, а микроструктура полимерных цепей, как известно, прямо или косвенно влияет на физико-механические свойства полимеров и отражает механизм их образования.

Большое внимание в этих исследованиях уделяется анализу интенсивности в максимуме так называемых полос регулярности; это связано главным образом с тем, что из всех спектральных параметров она, пожалуй, более всего чувствительна к степени упорядоченности макромолекулярной структуры. В своем развитии современная колебательная спектроскопия полимеров сталкивается с рядом проблем, и представляется целесообразным начать обзор с их краткого рассмотрения.

**II. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
НЕРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Инфракрасная спектроскопия на протяжении многих лет оставалась и по сей день остается одним из наиболее доступных и универсальных инструментов для исследования микроструктуры полимеров, причем значительное место в ней до сих пор занимает эмпирический метод интер-

претации экспериментальных результатов. Варьируя какие-либо структурные параметры, например длину всей макромолекулы или ее регулярной части, степень тактичности или блочность, исследователь выявляет возникающие при этом закономерные спектральные изменения, которые затем в виде градуировочных зависимостей используются при изучении структуры более широкого круга соединений.

В последние два десятилетия наблюдается возрастание интереса к колебательной спектроскопии нерегулярных полимеров и среди теоретиков. Создается ряд новых подходов, базирующихся на теории возмущений [1, 2] и численных методах [3—5], а также предпринимаются попытки применить такие давно и хорошо известные в физике твердого тела методы динамической теории дефектных кристаллов, как метод функций Грина [6—9], метод отрицательных собственных значений [10, 11], метод матриц переноса [12, 13] и метод моментов [14] для анализа колебательных спектров реальных макромолекул. Принципиальных препятствий для такого применения вообще говоря не существует, однако имеются определенные затруднения, связанные с большим числом колебательных степеней свободы в повторяющемся мономерном звене и, что более существенно с точки зрения практических приложений, с многообразием типов нарушений регулярности структуры в пределах одной цепи.

Для преодоления первого затруднения используют широко известные в теоретической спектроскопии приемы. Например, в так называемом скелетном приближении [6, 7, 15, 16] часть атомных групп заменяют точечными массами. В методе связанных осцилляторов [1, 17] повторяющиеся мономерные звенья моделируют осциллирующими диполями, частоты которых приблизительно соответствуют «нормальным» частотам изолированных звеньев. Имеются и другие подходы [1, 2], но мы останавливаться здесь на них не будем.

При анализе — как теоретическом, так и экспериментальном — спектральных проявлений структурных нарушений можно идти двумя путями. Первый — путь это скрупулезный учет всех вариантов структуры посредством выявления и анализа спектральных линий, ответственных за колебания соответствующих молекулярных фрагментов. Экспериментальные работы, основанные на таком подходе, стали появляться буквально с момента внедрения ИК-спектроскопии в практику лабораторных исследований, и в настоящее время их доля по-прежнему остается весьма высокой. Недавно в этой области стали появляться также серьезные теоретические исследования. Среди них в качестве примера отметим работы [10, 18], в которых методом отрицательных собственных значений определялось распределение частот в спектрах углеводородов с различными сочетаниями конформеров, как заданными искусственно, так и генерированными по закону случая, или работы [1, 19—22], в которых с помощью предложенного авторами оригинального метода [23—26] рассчитывались частоты и интенсивности ИК-полос в сериях полимеров с различными конфигурационными и конформационными вариантами структуры цепи.

Второй путь связан с исследованием поведения ИК-полос, ответственных за колебания структурно-регулярных последовательностей мономерных звеньев в полимерных цепях; при этом природа обрывающих данные последовательности дефектов обычно не конкретизируется, а их концентрация подразумевается достаточно малой. Этот путь, несомненно, весьма перспективен, о чем можно судить хотя бы по быстрому росту числа публикаций, в которых, однако, корректность применения данного подхода обычно не анализируется.

Отмеченная дифференциация исследовательских направлений базируется на факте существования двух видов спектральных полос, а именно: полос локальных колебаний, т. е. колебаний, локализованных вблизи дефектных звеньев или фрагментов, интенсивность и частота которых зависят главным образом от природы и концентрации этих дефектов, и полос цепочечных колебаний, при которых расположенные между дефектами большие регулярные участки цепей колеблются как единое целое и спектральные параметры которых, напротив, слабо зависят от природы дефектов и определяются в основном структурой и длиной периодической части цепи.

Разделение колебаний на локальные и цепочечные условно: в колеблющейся системе всегда имеет место более или менее сильное смешивание таких колебаний, однако во многих случаях смешивание все же незначительно, может быть рассмотрено как возмущение и соответствующим образом учтено. При более строгом подходе необходимо также учитывать возможность появления квазилокальных или резонансных колебаний [27, 28], использование которых для анализа структуры в указанном смысле некорректно.

Полимерная цепь, конечно же, может оказаться настолько неупорядоченной, что о существовании каких-либо цепочечных колебаний, охватывающих большие участки макромолекул, не может быть и речи. Однако большое число практически важных задач связано как раз с анализом микроструктуры полимеров, молекулы которых имеют достаточно длинные сегменты регулярного строения, прерываемые отдельными дефектными звеньями или небольшими нерегулярными фрагментами.

Приближение, в котором принимаются во внимание только колебания регулярных участков цепей и предполагается взаимная независимость колебаний различных регулярных участков в пределах одной и той же цепи, называется кластерным и играет в спектральных исследованиях очень важную роль. В большинстве работ, посвященных изучению методами колебательной спектроскопии стереорегулярности полимеров [29—31], конформации макромолекул в растворе [32—34], блочности сополимеров [35—48] и степени разветвленности полимеров [49], по существу используется кластерное приближение, хотя часто это и не оговаривается. Ввиду особой важности этого приближения для дальнейшего изложения глава III настоящего обзора посвящена краткому разбору его основ.

Полосы цепочечных колебаний, удовлетворяющие критериям кластерного приближения, представляют для нас особый интерес, так как к ним, согласно классификации Зерби [50], относятся полосы регулярности. В ряде работ [29—31, 35—48] полосы этого же типа называются полосами спиральности, изо- или синдиотактичности и т. п. Следует отметить, что такие названия не вполне однозначны. Например, полоса изотактичности при 998 см^{-1} в спектре полипропилена одновременно может быть названа и полосой спиральности, так как с уменьшением длины макромолекулярной спирали, наблюдаемым при плавлении полимера, она претерпевает в общих чертах те же самые изменения, что и при уменьшении степени его изотактичности [30].

Во многих случаях частота в максимуме таких полос не зависит или слабо зависит от степени регулярности макромолекулы, и структурно-чувствительным параметром является интенсивность полосы. В дальнейшем, говоря о полосах регулярности, мы будем иметь в виду именно такие полосы.

Ряд закономерностей поведения полос регулярности можно выявить, наблюдая за их изменением при вариации структуры макроцепей. Как

правило, эти полосы появляются в спектрах в том случае, когда регулярная как в структурном, так и в химическом отношении последовательность мономерных звеньев достигает некоторой критической, характерной именно для данной полосы, длины. Например, полосы 973 и 998 см^{-1} в спектрах сополимеров этилена с пропиленом возникают при достижении изотактическими полипропиленовыми последовательностями длин в 5 и 10 звеньев соответственно [35, 36], а полосы 565 и 750 см^{-1} в спектрах сополимеров окиси пропилена с тетрагидрофураном относятся к колебаниям политетрагидрофурановых фрагментов, содержащих не менее 4 и 2 звеньев соответственно [47].

Другой важной особенностью полос регулярности является монотонное увеличение их интенсивности с ростом средней длины \bar{N} регулярных последовательностей звеньев в полимере и более или менее быстрое достижение предельного значения интенсивности при достаточно больших значениях \bar{N} . Рост интенсивности в максимуме может происходить как за счет увеличения интегральной интенсивности полосы, так и за счет уменьшения ее полуширины.

Из самого факта существования зависимости интенсивности полос от длины регулярных сегментов в полимерных цепях, вообще говоря, вытекает возможность анализа с помощью этой зависимости микроструктуры полимеров, в частности измерения средней блочности сополимеров и степени тактичности стереорегулярных гомополимеров. Однако вопросы о том, являются ли такие измерения достаточно корректными и каков характер усреднения при экспериментальном определении этих величин, до сих пор в должной мере не исследовались.

Настоящий обзор посвящен детальному анализу факторов, влияющих на характер зависимости интенсивностей и ширины полос цепочных колебаний в ИК-спектрах полимеров от длин структурно-регулярных последовательностей звеньев. Проанализированы критерии выбора полос регулярности как с помощью комплекса эмпирических признаков, так и на основе априорного исследования структурно-силовых характеристик макроцепей. Определенное внимание уделено полосам, содержащим информацию о структуре спирали, и полосам кристалличности.

III. СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ И КЛАСТЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Как известно [51], в некоторых условиях конфигурационно-регулярная полимерная цепь может перейти в конформационно-регулярное состояние. Такой переход сопровождается возникновением так называемого дальнего конформационного порядка, при котором цепь представляет собой идеальную спираль, обладающую соответствующей пространственной симметрией. Образование достаточно длинных спиральных фрагментов можно наблюдать при кристаллизации полимера или (иногда) при понижении температуры его раствора.

Допустим теперь, что в условиях эксперимента все конфигурационно-регулярные фрагменты макромолекулы перешли в конформационно-регулярное спиральное состояние. В этом случае доля конформационно-регулярных сегментов достигает насыщения, обусловленного только конфигурационной или химической дефектностью, и распределение по длинам спиралей в образце отражает распределение по длинам регулярных последовательностей мономерных звеньев в полимере. Из сказанного становится ясной необходимость контроля в ходе спектральных измерений конформационной дефектности, поскольку ее наличие может привести к кажущемуся уменьшению степени конфигурационной регулярности полимера, определяемой из спектральных данных.

Главная идея кластерного приближения заключается в том, что при анализе колебаний полимерная молекула, состоящая из чередующихся

регулярных спиральных отрезков и дефектных областей, мысленно разрывается по местам дефектов, и колебательный спектр такой молекулы в частотном интервале анализируемого цепочечного колебания представляется как суперпозиция колебательных спектров взаимно независимых спиралей.

Подчеркнем, что не любая спектральная область удовлетворяет кластерному приближению. Существование локальных колебаний дефектов, возникновение квазилокальных или резонансных колебаний — все это может затруднить или даже сделать невозможным использование данного частотного интервала для структурного анализа в этом приближении. Проверка возможности применения кластерного приближения в каждом конкретном случае может быть проведена либо экспериментально, на основе анализа спектров модельных соединений, либо теоретически.

Экспериментальная проверка может заключаться, например, в сопоставлении спектров образцов полимеров, различающихся между собой природой дефектов. Применение кластерного приближения корректно для полос, частота и интенсивность которых мало изменяются в ряду полимеров, имеющих одинаковые распределения по длинам регулярных сегментов, но содержащих дефекты различных типов.

В большинстве экспериментальных работ, в которых для анализа микроструктуры полимеров фактически используется кластерное приближение (хотя, быть может, и без употребления этого термина), такая проверка тем или иным путем производится. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены результаты одного из вариантов такого исследования для низкочастотной полосы 720 см^{-1} системы маятниково-крутильных колебаний полиметиленовых фрагментов, находящихся в полимерных цепях различного строения. Как видно, зависимости относительных интенсивностей от длин регулярных полиметиленовых сегментов в ряду образцов с различными типами нарушений регулярности структуры ложатся на единую кривую, что и является экспериментальным подтверждением возможности применения в данном случае кластерного приближения [142].

Другой путь экспериментальной проверки основан на анализе вида зависимости интенсивности полос от длин регулярных сегментов; подробно об этом будет говориться в главе VI.

Вопрос о теоретических критериях применимости кластерного приближения детально исследовался [52]. Остановимся кратко на конечных результатах этих исследований.

Введение в первоначально идеальную полимерную цепь дефектного звена приводит, вообще говоря, к сложным изменениям колебательного спектра всей макроцепи в целом. С некоторой степенью приближения эти изменения сводятся к появлению локальных и резонансных колеба-

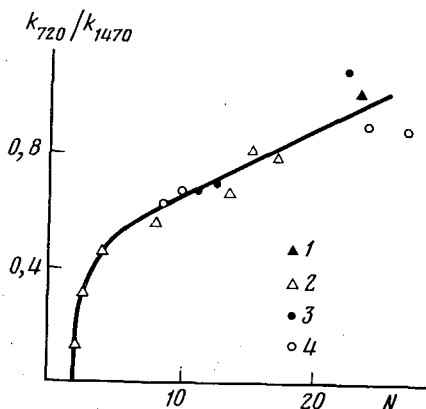


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения полосы маятниковых колебаний (720 см^{-1}), отнесенного к коэффициенту поглощения полосы ножничных колебаний (1470 см^{-1}), от средней длины полиметиленовых сегментов для *n*-парафинов (1) и сополимеров этилена с этиленом-*d*₄ (2), бутеном-1 (3) и алленом (4) при комнатной температуре [142]

ний и смешиванию различных цепочечных колебаний. Вместе с тем можно показать, что при выполнении определенных соотношений между структурно-силовыми параметрами регулярной части цепи и дефектных звеньев одно или несколько цепочечных колебаний фрагмента, расположенного между двумя дефектами, могут считаться независимыми от всех прочих колебаний цепи; при этом безразлично, относятся ли последние к рассматриваемому фрагменту, к дефектным звеньям или к смежным участкам цепей.

Забегая вперед, подчеркнем, что структура и параметры силового поля большинства реальных полимерных молекул таковы, что в их колебательных спектрах всегда можно найти достаточное количество полос, относящихся к такого рода независимым цепочечным колебаниям регулярных фрагментов, иными словами, полос, удовлетворяющих критериям кластерного приближения.

Наиболее простой вид эти критерии принимают в так называемых нормальных координатах повторяющегося звена (НКПЗ). В этих координатах колеблющаяся полимерная цепь с r степенями свободы в повторяющемся звене представляется в виде совокупности из r систем связанных осцилляторов, причем каждой из ее r частотных ветвей соответствует своя, в случае бездефектной цепи независимая от остальных система. Эти координаты можно назвать также естественными координатами модели связанных осцилляторов. В работе [53] предложено преобразование, дающее возможность перейти к таким координатам от любых исходных, например от декартовых или естественных координат.

Применение этого преобразования позволяет рассчитать параметры систем связанных осцилляторов, моделирующих произвольную, в том числе нерегулярную полимерную молекулу, исходя из ее силовых постоянных, заданных в любом представлении, например, в представлении обобщенного валентно-силового поля.

Наиболее существенной здесь является возможность определить параметры модели связанных осцилляторов вблизи «дефектных узлов» полимерной цепи. Эти параметры затем могут быть легко проверены на предмет их соответствия критериям кластерного приближения.

Читателя, интересующегося данным вопросом более подробно, мы отсылаем к работам [52, 53]. Здесь же попытаемся проиллюстрировать теоретические критерии применимости кластерного приближения на простом примере гипотетической регулярной полимерной молекулы с одним дефектом и двумя степенями свободы в повторяющемся звене. Такой молекуле может быть поставлена в соответствие модель связанных осцилляторов, схематически показанная на рис. 2. В этой модели осцилляторы с собственными частотами ω и ω' объединены в две цепи посредством упругих сил с постоянными связи α и α' . Взаимодействие между цепями с силовой постоянной δ осуществляется только через «дефектные» осцилляторы, частоты которых равны ω_e и ω_e' и связь которых с периодической частью цепей описывается постоянными взаимодействия β и β' соответственно. Выполнение соотношений

$$\begin{aligned} |\beta| &\ll |\omega^2 - \omega_e^2| \\ |\delta| &\ll |\omega_e^2 - (\omega_e')^2| \\ |\beta'| &\ll |(\omega')^2 - (\omega_e')^2| \end{aligned} \quad (1)$$

приводит к «распаду» такой единой колебательной системы на четыре цепи осцилляторов, каждая из которых колеблется независимо от остальных [52].

Отметим, что выполнение только первого или только последнего из соотношений (1) позволяет использовать кластерное приближение для цепей осцилляторов с частотами ω и ω' соответственно.

Соотношения (1) выражают, таким образом, количественные критерии применимости кластерного приближения для рассмотренной системы. При более общем подходе следует, конечно, сравнивать частоту колебаний дефектного осциллятора с рассматриваемой частотой цепочечного колебания, а не с частотой собственного колебания отдельно взятого недефектного осциллятора.

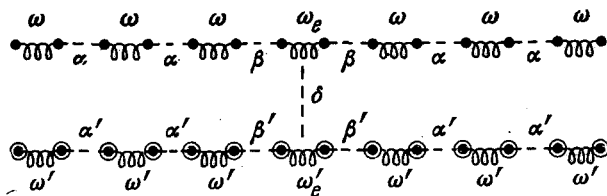


Рис. 2. Система связанных осцилляторов, моделирующих полимерную молекулу с двумя степенями свободы в повторяющейся ячейке и одним дефектным звеном

Рассмотрение во всех последующих разделах обзора ведется в рамках кластерного приближения. При этом подразумевается, что все анализируемые спектральные полосы удовлетворяют теоретическим или экспериментальным критериям этого приближения.

IV. ЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Многочисленные накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о возможности вывести определенные закономерности для всего многообразия спектральных проявлений, сопровождающих структурные изменения полимеров. Анализ такого рода закономерностей чрезвычайно упрощается, если воспользоваться кластерным приближением. Выше уже отмечено, что кластерное приближение фактически давно применяется при экспериментальных исследованиях спектров полимеров. В данной главе мы рассмотрим работы такого рода, группируя их по типам полос, интенсивность которых чувствительна к тем или иным характеристикам структуры полимера.

Среди всех полос ИК-спектра с точки зрения исследования микроструктуры рационально выделить следующие три большие группы: полосы локальных колебаний дефектов, характеристические полосы повторяющихся звеньев и полосы регулярности.

1. Полосы локальных колебаний дефектов

Критерии кластерного приближения (1) одновременно являются и теоретическими критериями локальности колебаний дефектного звена, которым в системе НКПЗ соответствуют осцилляторы с частотами ω_d и ω'_d . Однако на практике для доказательства локальности колебаний нет необходимости каждый раз пользоваться соотношениями (1); достаточно лишь убедиться, что в ряду полимеров с различной степенью регулярности частота данного колебания неизменна, а интенсивность соответствующей полосы пропорциональна концентрации дефектов данного типа.

Уже этот простейший тип колебаний может быть использован для исследования целого ряда структурных характеристик. Сюда относится, во-первых, анализ *природы и концентрации концевых функциональных групп*. Соответствующие методики разработаны для полиэтилентерефталата [54], полиэтиленгликоля [34, 55], полистирола (карбонильные группы) [56] и других полимеров [34]. В ряде работ полосы локальных колебаний использованы для определения степени разветвленности полиэтилена [57, 58], поливинилхлорида [59], поликапроамида [60], сополимеров этилена с винилацетатом [61] и др. [34].

Знание концентрации функциональных групп, а также степени разветвленности позволяет оценить *функциональность* олигомера, что является важным с точки зрения его дальнейшей полимеризации. В случае полимера с известной функциональностью концентрация концевых групп однозначно связана с *молекулярной массой*.

Интенсивности локальных колебаний «стыков» звеньев различной природы в сополимере были использованы для определения *средней длины блока* в сополимерах винилхлорида с винилиденхлоридом [41], этиленоксида с пропиленоксидом [62] и тетрафторэтилена с трифторхлорэтиленом [63].

Как показано в работе [27], единичные нарушения *стереорегулярности* изотактического полипропилена приводят к возникновению локальных колебаний. В работе [64] по интенсивности полосы 733 см^{-1} измерялась концентрация единичных полиэтиленовых звеньев в сополимерах этилена с пропиленом.

2. Характеристические колебания повторяющихся звеньев цепи

К этому классу следует отнести те колебания макроцепи, для которых частоты и коэффициенты поглощения соответствующих полос слабо зависят от регулярности структуры полимера. Интенсивности таких полос определяются главным образом содержанием в полимере звеньев данного типа и могут быть использованы, например, для анализа *состава* сополимера [65].

Характеристичность полос, по-видимому, может быть повышена путем измерения спектров конформационно-нерегулярных сополимеров; например, можно исследовать сополимеры в виде растворов при высоких температурах или расплавов.

В литературе опубликованы калибровочные кривые для определения состава сополимеров этилена с пропиленом [66], этилена с бутеном-1 [67], пропилена с бутеном-1 и октеном-1 [68], винилацетата с винилхлоридом [69], пропилена с винилхлоридом [70], этилена с пропиленом и гексеном [71], этилена с винилацетатом [61], этиленоксида с пропиленоксидом [55] и многих других сополимеров. Соответствующие ссылки можно найти в монографии [34]. К сожалению, не во всех работах проверялась независимость коэффициента экстинкции от регулярности полимера.

Ряд работ из этой же серии посвящен исследованию *изомерного состава* полимеров, в частности полибутадиена [72], полипентенамера и полиоктенамера [73].

3. Полосы регулярности

Характерной особенностью полос этого типа, как уже отмечалось, является резкое уменьшение их интенсивности (нередко до нуля) в тех случаях, когда средняя длина \bar{N} регулярной последовательности мономерных звеньев становится ниже некоторого порогового значения N_0 .

Факторами, определяющими среднюю длину \bar{N} регулярной последовательности звеньев данного типа, могут быть стереорегулярность, конформационная упорядоченность, блочность (в сополимере), молекулярная масса, степень кристалличности.

В зависимости от объектов исследования полосы регулярности подразделяются на несколько типов. Согласно принятой в [50] классификации, к конформационным относятся те полосы, частота и интенсивность которых зависят от конформационного состояния звена. При этом не учитывается тот факт, что параметры полосы зависят от конформационного состояния соседних звеньев, о чем говорит, в частности, полное исчезновение некоторых конформационных полос при плавлении полимеров или при повышении температуры их растворов [34, 37, 75]. Последнее означает, что для таких конформационных полос, как и для полос регулярности, существует пороговая длина регулярной последовательности.

В предположении о независимости коэффициента поглощения от длины конформационно-регулярной последовательности проанализирована конформационная структура полиэтилена [76], полиэтилентерефталата [77], *транс*-1,4-полибутадиена [78] и ряда других полимеров. В частности, измерения спектров атактического полистирола в поляризованном свете [79] позволили выделить спектральный вклад фрагментов, имеющих *транс*-конформацию. Однако использованное в работе [79] предположение о характеристичности колебаний нуждается в строгом обосновании и далеко не всегда выполняется. Так, в спектре полистирола имеется полоса 540 см^{-1} , чувствительная к последовательностям, содержащим не менее четырех *транс*-C—C-связей в основной цепи [40].

Полосы кристалличности использовались для определения *кристаллической структуры* и *степени кристалличности* полиэтилена [80–83], полиэфиров типа $[-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-]_n$ [84], полибутадиена [85], изотактического поливинилового спирта [86], поливинилхлорида [87], β, β, d_2 -поливинилхлорида [88], политетрафторэтилена [89], декстрана [90], причем в работах [80, 82, 88, 90] одновременно были использованы размытые полосы, отнесенные к колебаниям аморфных областей.

Полосы аморфности занимают среди структурно-чувствительных полос особое место. В их формировании играют роль такие факторы, как наличие «аморфных» конформаций, нарушение правил отбора, связанных со спиральной симметрией цепи, разброс по длинам регулярных спиралей и флуктуации молекулярного окружения. Поскольку полосы аморфности не относятся к полосам регулярности в сформулированном выше смысле, мы не будем останавливаться на их анализе.

В работе [91] предложена методика разделения спектра на составляющие, относящиеся к аморфным и к кристаллическим областям в предположении, что их вклад в спектральную картину аддитивен. Применяя эту методику к спектру полиэтилентерефталата, авторы [91] пришли к выводу, что, хотя *транс*-изомеры присутствуют в обеих фазах, их характеристические полосы, относящиеся к аморфной фазе, не проявляются в спектре, так как они размываются вследствие сильного разброса значений энергии межмолекулярных взаимодействий. Однако возможно иное объяснение этого эффекта, основанное на предположении, что длины последовательностей из *транс*-изомеров в аморфной фазе не достигают величин пороговых длин для полос регулярности.

В работах [30, 35] разработаны эмпирические методы анализа микротаكتичности полипропилена. Показано, что полосы 998 и 973 см^{-1} появляются в спектре при длинах изотактических цепей более 10 и 5 звеньев соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Полосы регулярности

Тип регулярной последовательности	ν , см^{-1}	N_0	N_{Π}	Полимерная система	Ссылка
Полиметилен	730	11	17	кристаллические орторомбические <i>n</i> -парафины	[43]
То же	720	11	17	то же	[43]
Изотактический полипропилен	998	—	12	сополимеры пропилена с этиленом	[30,35,36]
То же	973	—	4	то же	[30,35,36]
»	998	—	10	сополимеры пропилена с 1,1,2- d_3 -пропиленом	[37]
»	842	—	10	то же	[37]
»	899	—	—	кристаллический и аморфный полипропилен	[97]
»	809	—	—	то же	[97]
<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен	778	2	—	раствор полибутадиена в сероуглероде	[94]
Изотактический полистирол	1194	1,5	6	высококристаллические изотактические сополимеры стирол-стирол- α - d_1	[37]
То же	1053	2,1	10	то же	[37]
»	920	—	10	»	[37]
»	1084	—	5	растворы изотактических сополимеров стирол-стирол- α - d_1 в сероуглероде при -104°C	[37]
»	920	—	10	то же	[37]
»	898	—	16	»	[37]
»	1194	1,8	4	»	[37]
»	543	—	3	сополимеры стирола с метилметакрилатом	[38]
То же	540—545	—	4—5	сополимеры стирола с бутадиеном и акрилонитрилом. Гомополимеры	[39,40]
Изотактический поливинилхлорид	1434	—	2	сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом	[41]
То же	1247	—	3	то же	[42,44]
Полиэтиленоксид	1350	2	5	растворы глимов и полиэтиленгликоля при температуре -90°C	[43,55]
То же	1283	2,1	5	то же	[43,55]
»	1283	0,5	6	твердые глимы, полиэтиленгликоли и сополимеры окиси этилена с окисью пропилена	[43]
Политетрагидрофуран	750	1,1	4	растворы олигомеров и сополимеров тетрагидрофурана с окисью пропилена в сероуглероде при низких температурах	[47]
То же	565	3,2	6	то же	[47]
Полиметилметакрилат	1060	—	3	сополимеры метилметакрилата с акрилонитрилом	[46]
Полиметакрилонитрил	1215	—	—	сополимеры метакрилонитрила с акрилонитрилом	[45]
Полиакрилонитрил	775	—	—	гомополимеры	[98]

Подробный анализ полос, чувствительных к изотактическим, синдиотактическим и гетеротактическим последовательностям в молекуле полипропилена, произведен в работе [92]. Полоса 690 см^{-1} в спектре поливинилхлорида чувствительна к концентрации изотактических диад [93]. Метод определения концентрации диад полибутадиеновых звеньев в 1,4-*цис* и 1,4-*транс*-конфигурациях описан в [94].

Полосы кристалличности

ТАБЛИЦА 2

Полимер	ν , см ⁻¹	Ссылка
Орторомбический полиэтилен	1894	[76]
То же	1178	[76]
»	1050	[76]
»	731	[99, 100]
Триклинный полиэтилен	721	[101]
Моноклинный полиэтилен	717	[83]
То же	715	[102]
Полиизопрен	1130	[34]
Тетрагональный полибутен-1	905	[103]
Орторомбический полибутен-1	510	[103]
Гексагональный полибутен-1	925	[103]
То же	1096—1098	[104, 105]
»	1059—1062	[104, 105]
»	1028	[104, 105]
»	922—924	[104, 105]
»	848	[104, 105]
»	816	[104, 105]
Поливинилхлорид	1426	[87]
То же	1333	[87]
»	1254	[87]
»	1229	[87]
»	957	[87]
Поливинилиденхлорид	884	[106]
То же	753	[106]
Полихлортрифторэтилен	1285	[107, 108]
То же	580	[107, 108]
Полиэтилентерефталат	1685	[91]
То же	1386	[91]
»	1130	[91]
»	1110	[91]
Поливиниловый спирт	1146	[111]
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	1255	[112]
То же	1215	[112]
Амилоза	855	[113]
Политетрафторэтилен	625	[89]
То же	516	[89]
Полиокснэтилен	1283	[114]
То же	1244	[114]
»	1236	[114]
»	1062	[114]
»	947	[114]
»	963	[114]
Орторомбический полиоксиметилен	1488	[115]
То же	1466	[115]
»	1237	[115]
»	1220	[115]
»	434	[115]
»	428	[115]
Тригональный полиоксиметилен	1434	[116]
То же	1381	[116]
Орторомбические полиэферы $[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-]_n$ ($m=6, 8, 10, 12$)	730	[117]
Пентон	1325	[118]
Полихлортрифторэтилен	506	[107, 108]
То же	490	[107, 108]
»	438	[107, 108]
Поливинилиденфторид	1075	[109]
То же	980	[109]
»	855	[109]
»	798	[109]
»	762	[109]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Полимер	ν , см^{-1}	Ссылка
Полихлоропрен	952	[110]
То же	782	[110]
Орторомбические полиэфиры	1724	[84]
$\left[\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---C---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n$		
Моноклинные полиэфиры	1732	[84]
$\left[\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---C---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n$		

Важной проблемой является определение блочности сополимеров. В большинстве работ, посвященных определению блочности с помощью полос регулярности, применен метод ступенчатой функции, согласно которому зависимость коэффициента поглощения от длины регулярного сегмента описывается функцией вида:

$$k(N) = \begin{cases} 0 & \text{при } N < N_n \\ k & \text{при } N \geq N_n \end{cases}$$

Метод ступенчатой функции был использован при анализе блочности сополимеров стирола с метилметакрилатом [38], стирола с бутадиеном и с акрилонитрилом [39, 95], метилметакрилата с акрилонитрилом [46], этилена с пропиленом [30, 35, 96], пропилена с 1,1,2- d_3 -пропиленом, стирола с α -монодейтеростиролом [37], тетрагидрофурана с окисью пропилена [47], окиси этилена с окисью пропилена [48].

Интересно отметить, что почти во всех случаях величина пороговой длины анализируемой последовательности мономерных звеньев практически не зависит от природы соседних блоков. Например, для всех перечисленных сополимеров стирола полосе 543 см^{-1} соответствует $N_n = 3-4$; полосе 998 см^{-1} изотактических полипропиленовых фрагментов соответствует $N_n = 9-11$ и т. д. Более того, интенсивности полос регулярности в спектрах олигомерных фракций и сополимеров ТГФ зависят от N одинаковым образом [47]. Все это указывает на применимость к перечисленным выше системам кластерного приближения.

В табл. 1 приведены данные работ по изучению полос регулярности — частоты этих полос и измеряемые с их помощью характеристические длины последовательностей мономерных звеньев. Величина N_0 соответствует экстраполированной средней длине регулярного сегмента, при которой данная полоса появляется в спектре; величина N_n — длине, при которой интенсивность полосы достигает половины ее максимальной величины. В табл. 2, 3 даны аналогичные списки для полос кристалличности и аморфности.

Несмотря на то, что интенсивности полос регулярности чрезвычайно чувствительны к микроструктуре полимера, их использование для анализа блочности, стереорегулярности и т. д. сопряжено с известными трудностями.

Одной из основных трудностей является отсутствие модельных соединений, необходимых для получения калибровочных зависимостей коэффициентов экстинкции от длины регулярной цепи. Описание же этих зависимостей с помощью ступенчатой функции [37, 47] является довольно грубым допущением.

Из сказанного становится понятной необходимость получения теоретического выражения для функции $k(N)$, которое должно иметь доста-

Полосы аморфной структуры

ТАБЛИЦА 3

Полимер	ν , см ⁻¹	Ссылки	Полимер	ν , см ⁻¹	Ссылки
Полиэтилен	1350	[121]	Пентон	1027	[119]
То же	1340	[122]	Поли- <i>n</i> -бутилакрилат]	1240	[112]
»	1304	[121, 123]	То же	1035	[112]
»	722—723	[80, 3]	Полиэтилентерефталат	1580	[91]
Политетрафторэтилен	1367—850	[120]	То же	1453	[91]
То же	850	[125]	»	1248	[91]
»	778	[125]	»	1180	[91]
»	718	[125]	»	1120	[91]
»	640	[89]	»	1100	[91]
Полихлортрифторэтилен	755	[107, 108]	»	1042	[91]
Полivinилиденфторид	740	[109]	»	897	[91]
Полюксиметилен	1420	[116]	»	502	[126]
То же	1390	[116]	Полиамид-66	1329	[127]
Полюксиэтилен	1296	[114]	То же	1224	[127]
То же	1249	[114]	Амилоза	1295	[113]
«	1038	[114]			
«	945	[114]			

точную степень общности и содержать по возможности малое количество эмпирически определяемых параметров. Знание этой функции позволило бы решить еще одну проблему, а именно: установить вид усреднения измеряемых с ее помощью длин регулярных сегментов в полимерах и место получаемых средних величин в ряду общепринятых: среднечисленной, средневесовой и т. п. Детальное рассмотрение этих вопросов проведено ниже.

У. ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ И ШИРИНЫ ПОЛОС РЕГУЛЯРНОСТИ ОТ ДЛИНЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИРАЛИ

При обработке спектральных данных экспериментаторы чаще всего предпочитают иметь дело с коэффициентом поглощения полос в максимуме k_{\max} , поскольку именно этот спектральный параметр наиболее доступен для непосредственного измерения. Вместе с тем прямой физический смысл, как известно, имеют интегральный коэффициент поглощения k и ширина полосы $\Delta\nu$, с которыми величина k_{\max} связана однозначным образом: $k_{\max} = A k / \Delta\nu$, где A — константа, зависящая от размерности входящих в выражение величин. Причины, определяющие вид зависимостей $k(N)$ и $\Delta\nu(N)$ (а, следовательно, и $k_{\max}(N)$), сложны и многообразны. В частности, можно назвать десятки факторов, влияющих на вид функции $\Delta\nu(N)$. Сюда относятся, например, изменение плотности и показателя преломления при нарушении микроструктуры [34, 128], взаимодействие колебаний разных типов вследствие их ангармоничности [129, 130], межмолекулярные взаимодействия [128, 129], резонанс колебаний [131], нестрогое выполнение правил отбора по фазовому параметру [1], полидисперсность полимера [132], наличие аморфной фазы и складчатой структуры в полимере [34], внутренние напряжения [133], распределение по длинам пробега оптического фонона [52], расщепление полос под действием поля в полимерном кристалле [34], и ряд других.

Некоторые из этих факторов несущественны, и в большинстве реальных случаев их влиянием можно пренебречь по сравнению с сильными изменениями интенсивностей и ширин полос регулярности (нередко в десятки раз) при изменении N . Влияние других факторов можно свести

к минимуму, подбирая соответствующие условия эксперимента. Далее, мы заведомо ограничиваем круг рассматриваемых полос теми из них, структурная зависимость интенсивности которых не осложнена трудно учитываемыми причинами, такими, как возникновение резонанса. В результате остается небольшое количество факторов, влияние которых на зависимости $k(N)$ и $\Delta\nu(N)$ следует рассмотреть [43].

1. Интегральная интенсивность

Для определения зависимостей интегральных интенсивностей полос продольных колебаний от N необходимо в первую очередь учесть эффект разбавления, который заключается в том, что находящаяся вблизи дефекта часть звеньев цепи имеет вследствие влияния дефекта силовые постоянные и конфигурации, несколько отличающиеся от таковых для звеньев, удаленных от дефекта. При этом доля энергии нормального колебания, приходящаяся на расположенные вблизи дефекта звенья, может резко упасть даже при незначительной степени возмущения [52]. Другими словами, эффективно в цепочечном продольном колебании участвует цепь меньшей длины, чем фактическая длина N , что приводит к следующей зависимости интегрального коэффициента поглощения k от N [43]:

$$k(N) \sim 1 - N_0/N \quad (2)$$

Зависимость $k(N)$ для полос поперечных колебаний характеризуется наличием максимумов и минимумов. Можно показать [1, 52], что в этом случае при достаточно больших значениях N справедливо выражение

$$k(N) \sim \frac{1}{N} \cos^2 \frac{mN\pi}{n} \quad (3)$$

где n — число звеньев макромолекулы, обладающей спиральной симметрией, которое приходится на m оборотов спирали. Очевидно, что зависимость (3) имеет резкие минимумы, повторяющиеся с периодом n звеньев.

2. Уширение полос

Рассмотрим сначала случай разбавленного раствора полимера. Известно несколько теорий, объясняющих уширение спектральных полос в жидкой фазе [5, 128, 130, 134—137]. Из них наиболее перспективной и наилучшим образом согласующейся с данными эксперимента представляется флуктуационная теория, развитая Бахшиевым [128]. Согласно этой теории, основной причиной уширения полос в жидкой фазе являются флуктуации микроплотности ближайшего окружения молекулы.

Учет влияния этих флуктуаций в первом порядке теории возмущений в системе НКПЗ приводит к следующей зависимости ширины полосы цепочечных колебаний от длины цепи и от температуры [43]:

$$\Delta\nu \sim (T/N)^{1/2} \quad (4)$$

Этот результат не является неожиданным, если принять во внимание, что относительная флуктуация физической величины (в данном случае частоты) системы, состоящей из N эквивалентных объектов (в данном случае звеньев), флуктуации которых взаимно независимы, обратно пропорциональна $N^{1/2}$.

Допущение о независимости возмущений [138] отдельных звеньев, справедливое в случае раствора, становится в общем случае неверным

для полимера в массе, например для полимерного кристалла. В последнем случае флуктуации микроплотности обусловлены главным образом акустическими колебаниями решетки и, следовательно, в какой-то степени коррелированы вдоль цепи. При этом зависимость $\Delta\nu(N)$ должна быть более слабой. Поясним это на простом примере.

Предположим, что возмущающее влияние среды таково, что оно приводит к синхронному изменению силовых постоянных всех звеньев (случай максимальной корреляции). В этом случае флуктуации частоты макромолекулы, приводящие к уширению полосы, будут, очевидно, такими же, как в случае одиночного звена, т. е. не будут зависеть от N .

В случае частичного нарушения корреляции акустических колебаний решетки, происходящего вследствие ангармоничности, можно показать [43], что в первом порядке теории возмущений зависимость $\Delta\nu$ от N имеет вид

$$\Delta\nu(N) \sim \frac{T^{1/2}}{(N+1)^{1/2}} \left[\sum_{i,j,k=1}^N \sum_{k_t=1}^{N_t} \sin^2 \frac{i\pi}{N+1} \cdot \sin^2 \frac{j\pi}{N+1} \times \right. \\ \left. \times \sin \frac{ik\pi}{N+1} \cdot \sin \frac{jk\pi}{N+1} \cdot \frac{e^{-|i-j|/N_p^a}}{\omega_{kk_t}^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

где N_t — число цепей, составляющих кристалл; N_p^a — характерная длина отрезка цепи, участвующего в коррелированных акустических колебаниях и имеющая тот же физический смысл, что и средняя длина свободного пробега акустического фона; ω_{kk_t} — частоты акустической ветви, которые при учете только ближних взаимодействий в системе НКПЗ определяются соотношением

$$\omega_{kk_t}^2 \sim \sin^2 \frac{k\pi}{2(N+1)} + \sigma \sin^2 \frac{k_t\pi}{2(N_t+1)}$$

параметр σ характеризует «взаимодействие» осцилляторов соседних цепей в НКПЗ.

Анализ соотношения (5) показывает, что при малых значениях N_p^a ($N_p^a < 10$) и больших значениях σ ($\sigma > 0,5$) характер зависимости $\Delta\nu(N) \sim N^{-1/2}$ тот же, что и в случае раствора полимера (см. уравнение (4)). Как показывает сопоставление выражения (5) с экспериментальными зависимостями $\Delta\nu(N)$, именно этот предельный случай чаще всего осуществляется для полос регулярности.

Заметим, что при этом сильному нарушению корреляции возмущений может способствовать не только ангармоничность акустических колебаний, но и стационарное нарушение регулярности ближайшего окружения макромолекулы (неидеальность кристаллической структуры, дефекты соседних молекул и т. п.).

3. Интенсивность в максимумах полос регулярности

Для полос продольных колебаний из соотношений (2) и (4) следует:

$$k_{\max}(N) \sim N^{1/2} (1 - N_0/N) \quad (6)$$

Заметим, что соотношения (4)–(6) не учитывают конечности длины свободного пробега оптического фона N_p^o , которая для некоторых полос регулярности составляет, как будет показано далее, несколько

ТАБЛИЦА 4

Вид зависимостей $k_{\max}(N)$ для полос регулярности различных типов

Вид колебаний	Локальные колебания концевых дефектов, «стыков» и т. п.	Характеристические колебания повторяющихся звеньев; $N_p^0 \leq 1$	Цепочечные колебания; $N_p^0 \gg 1$		$\omega(N) \neq \text{const}$	Спектральная кривая имеет сложный контур
			продольные	поперечные		
$N_p^a \gg 1$ (макромолекула в кристаллите)	$k_{\max} \sim N^{-1}$ $N \gg 1$	$k_{\max}(N) = \text{const}$ $N > N_p^0$	$k_{\max} \sim 1 - N_0/N$ $N < N_0$	$k_{\max} \sim \cos^2(\pi mN/n) \cdot N^{-1}$ $N \gg N_0$		
$N_p^a \leq 1$ (макромолекула в растворе)	$k_{\max} \sim N^{-1}$ $N \gg 1$	$k_{\max}(N) = \text{const}$ $N > N_p^0$	$k_{\max} \sim N^{1/2} (1 - N_0/N)$ $N_0 < N < N_p^0$	$k_{\max} \sim \cos^2(\pi mN/n) \cdot N^{-1/2}$ $N > N_0$		

десятков звеньев и может быть оценена по величине N , при которой экспериментальные зависимости $\Delta\nu(N)$ и $k_{\max}(N)$ отклоняются от зависимостей, определяемых соотношениями (4) — (6).

VI. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРОВ

После выяснения основных механизмов влияния длины регулярных сегментов в макромолекулах на интенсивности и ширины полос в ИК-спектре возникает возможность выделить в рамках кластерного подхода группы полос, различающихся характером зависимости их коэффициентов поглощения от длины сегмента.

Известно несколько попыток классификации структурно-чувствительных полос в ИК-спектрах полимеров, которые, однако, носят качественный характер [50, 74]. В основу предлагаемой нами классификации положен вид зависимости частоты ω и коэффициента поглощения в максимуме полосы k_{\max} от длины регулярного сегмента N . В соответствии с этой классификацией в ИК-спектре можно выделить полосы, которые с большей или меньшей степенью определенности могут быть отнесены к одному из типов колебаний макромолекулярной цепи: локальному, характеристическому или цепочечному. С целью придания такой классификации большей информативности и наглядности мы ввели также в рассмотрение параметры, характеризующие длины пробегов фононов рассматриваемого оптического колебания (N_p^0) и низкочастотных акустических колебаний (N_p^a), с которыми взаимодействует это оптическое колебание. Типы зависимостей $k_{\max}(N)$ и соответствующие им значения N_0 , N_p^0 и N_p^a , а также интервалы изменения N и поляризация полос даны в табл. 4.

Рассмотрим вопрос о том, какую информацию о структуре полимера несет каждый из этих типов полос. Полосы локальных колебаний дефектов ($k_{\max} \sim N^{-1}$) могут быть ис-

пользованы для определения природы и концентрации дефектов, в частности «стыков» блоков различной природы, и, следовательно, среднечисленной блочности или среднечисленной молекулярной массы в случае олигомеров.

Характеристические полосы цепочечных колебаний ($N_p^0 \leq 1$, $k_{\max} \approx \text{const}$) можно использовать для определения химического, изомерного и конформационного состава полимера.

Зависимость $k_{\max}(N)$ для полос поперечных колебаний при $N_p^0 \gg 1$ содержит информацию о характере спиральной симметрии регулярного участка цепи (параметры m и n). Однако для определения средней длины регулярных сегментов \bar{N} такие полосы непригодны вследствие немонотонности зависимости $k_{\max}(N)$.

Наиболее подходящими для определения средней длины регулярных сегментов в макромолекулах являются полосы продольных колебаний при $N_p^0 \gg 1$, $N_p^a \leq 1$, для которых имеет место сильная монотонная зависимость k_{\max} от N , определяемая соотношением (6). При использовании таких полос, как отмечалось выше, возникает вопрос о характере усреднения длины.

ВИ. ПОЛОСЫ РЕГУЛЯРНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ДЛИНАМ РЕГУЛЯРНЫХ СЕГМЕНТОВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

В соответствии с кластерным приближением каждый сегмент дает независимый вклад в интегральный коэффициент поглощения при заданной частоте. Учитывая этот факт, а также соотношение (2), легко получить выражение для коэффициента поглощения образца с функцией распределения по длинам сегментов $\omega(N)$:

$$k(\bar{N}) \sim \sum_{N=N_0}^{\infty} \omega(N) \cdot \left(1 - \frac{N_0}{N}\right)$$

С другой стороны, измеряя оптическую плотность образца с неизвестной функцией распределения и используя зависимость (2) в качестве калибровочной, получаем:

$$1 - \frac{N_0}{\bar{N}} = \sum_{N=N_0}^{\infty} \omega(N) \cdot \left(1 - \frac{N_0}{N}\right)$$

откуда

$$\bar{N} = \left(\sum_{N=N_0}^{\infty} \frac{\omega(N)}{N} \right)^{-1} \equiv \bar{N}_n$$

Следовательно, интегральный коэффициент поглощения полос регулярности содержит информацию о среднечисленной длине регулярных сегментов.

Зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы регулярности от функции $\omega(N)$ анализируется аналогичным образом [43]. Из формулы (6) следует, что

$$k_{\max}(\bar{N}) \sim \sum_{N=N_0}^{\infty} \omega(N) \cdot N^{1/2} \left(1 - \frac{N_0}{N}\right) \quad (7)$$

Анализ выражения (7) показывает, что при относительно больших значениях N (при $N \gg N_0$) квадрат измеренной экспериментально оптиче-

ской плотности пропорционален величине \bar{N}_1 , определяемой соотношением:

$$\bar{N}_1 = \left[\sum_{N=N_0}^{\infty} w(N) \cdot N^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

Если же для основной массы полимерных молекул характерны значения N , заключенные в интервале $N_0 \leq N < 2N_0$, то оптическая плотность пропорциональна величине \bar{N}_2 :

$$\bar{N}_2 = \sum_{N=N_0}^{\infty} [w(N) \cdot N] - N_0 \equiv \bar{N}_w - N_0$$

В общем же случае для «спектрально-усредненной» длины \bar{N} , справедливо соотношение:

$$\bar{N}_n < \bar{N}_1 \leq \bar{N}_s \leq \bar{N}_2 < \bar{N}_w$$

где \bar{N}_n и \bar{N}_w — среднечисленная и средневесовая длины регулярных сегментов соответственно.

Таким образом, *средняя длина регулярных сегментов в макромолекулах, определяемая из величины коэффициента поглощения в максимальной полосе регулярности, заключена в интервале между среднечисленной и средневесовой и обычно приближается к последней.*

И, наконец, отметим, что отношение средних длин сегментов, измеренных на базе пиковой и интегральной интенсивностей полос регулярности \bar{N}_s/\bar{N}_n , характеризует ширину распределения $w(N)$ [52, 139].

VIII. НЕСКОЛЬКО ПРИМЕРОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛОС РЕГУЛЯРНОСТИ

В соответствии с принадлежностью полос регулярности к тому или иному типу, представленному в табл. 4, зависимость их параметров (k , k_{\max} и $\Delta\nu$) от N (или от T) должна иметь различные спрямляющие координаты, определяемые выражениями (2), (4) и (6). Приведем несколько типичных примеров экспериментальных зависимостей такого рода.

Как видно из рис. 3, для случая полосы маятниковых колебаний n -парафинов спрямляющими являются координаты (k , N^{-1}) (см. формулу (2)).

При условии сильного нарушения корреляции акустических колебаний, в соответствии с соотношением (4), спрямляющими являются также координаты ($\Delta\nu$, $N^{-1/2}$), если только длина цепи не превышает длины свободного пробега оптического фонона N_p^0 . Из рис. 4, 5 видно, что при не слишком больших значениях N графики зависимостей $\Delta\nu$ от $N^{-1/2}$ для некоторых полос регулярности в спектрах полимеров, содержащих полиметиленовые и полиоксиэтиленовые сегменты, суть прямые линии, проходящие через начало координат. Отклонение от зависимости (4) в случае полосы 845 см^{-1} для полиэтиленгликолей с молекулярными массами $\bar{M}_n > 2000$ (рис. 6) может быть объяснено конечностью длины свободного пробега оптического фонона вследствие ангармоничности колебаний или появления складчатой структуры.

Температурная зависимость рассмотренных полос регулярности также описывается соотношением (4). Пример такой зависимости приведен на рис. 7.

В соответствии с формулой (6), зависимость $k_{\max} N^{1/2}$ от N должна быть линейной при условии: $N_p^0 \leq 1$; $N < N_p^0$. Линейность этой зависи-

Рис. 3. Зависимость k от N^{-1} для полосы маятниковых колебаний (720 см^{-1}) орторомбических n -парафинов при 173 К [43]

k , усл. ед.

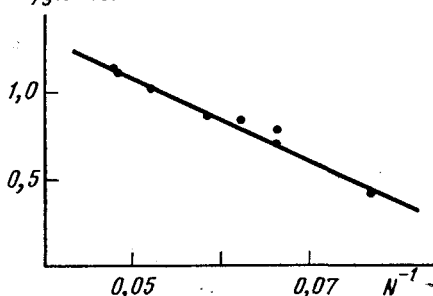


Рис. 3

Рис. 4. Зависимость $\Delta\nu$ от $N^{-1/2}$ для запрещенной полосы маятиково-крутильных колебаний триклинных n -парафинов ($735\text{—}770\text{ см}^{-1}$) при 100 К [43]

Рис. 5. Зависимость $\Delta\nu$ от $N^{-1/2}$ для полос С—О-валентных- CH_2 -маятниковых (845 см^{-1} , прямая 1) и CH_2 -верных (1346 см^{-1} , прямая 2) колебаний уретанов $\text{C}_4\text{H}_9\text{—NH—CO—O—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—O)}_N\text{—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ при 100 К [52]

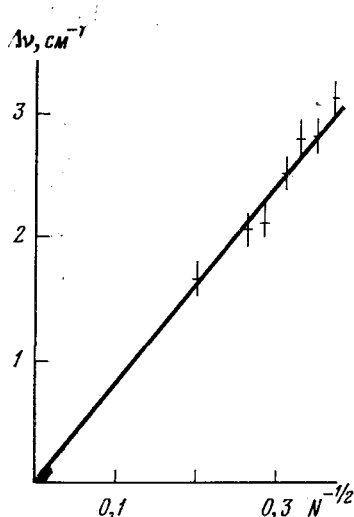


Рис. 4

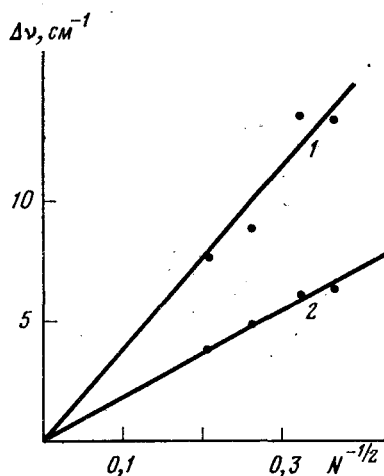


Рис. 5

мости наблюдается для ряда полос регулярности полимеров, содержащих полиметиленовые, полиоксиэтиленовые и полистирольные последовательности звеньев, в кристаллическом состоянии и в виде растворов при низких температурах (см., например, рис. 8—10).

Однако в некоторых случаях предположение о сильном нарушении корреляции возмущений вдоль цепи и выведенные на его основе формулы (4), (6) не позволяют удовлетворительным образом описать зависимости $k_{\text{max}}(N)$. Например, такие зависимости для некоторых структурно-чувствительных полос в спектрах соединений, содержащих полиоксибутиленовые и полистирольные последовательности звеньев, можно описать только с использованием точного выражения (5) для ширины полосы с оптимизированными значениями параметров N_p^a , σ и N_0 (рис. 11—13).

1. Анализ спиральной структуры полимерных цепей

К типу спиральной симметрии чувствительны полосы поперечных колебаний с достаточно большими значениями N_p° ($N_p^\circ > 2n$, см. табл. 4). Для определения параметра спирали n желательно использовать по-

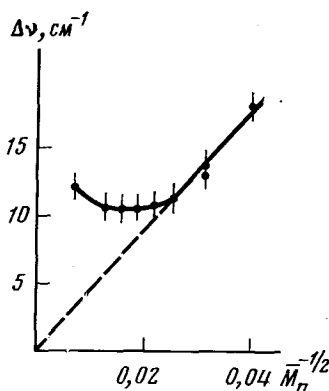


Рис. 6. Зависимость $\Delta\nu$ от $\bar{M}_n^{-1/2}$ для полосы 845 см^{-1} в спектрах кристаллических полиэтиленгликолей при 10°C [43]

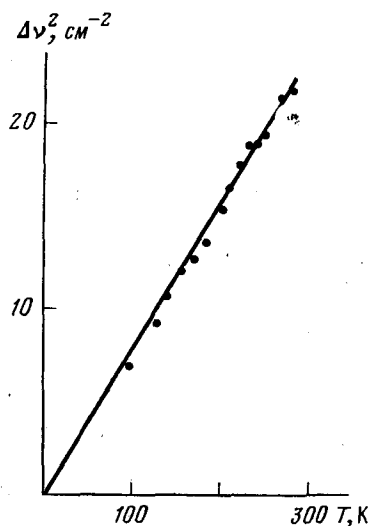


Рис. 7. Зависимость $\Delta\nu^2$ от T для полосы маятниковых колебаний (720 см^{-1}) для триклинного *n*-тетрадекана

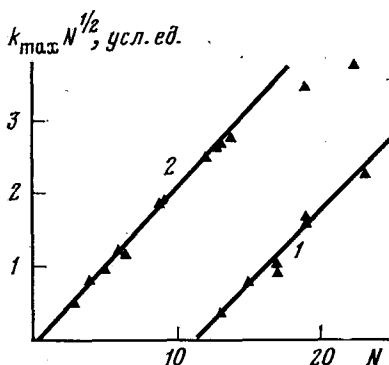


Рис. 8. Зависимость $k_{\max} N^{1/2}$ от N для полос: 1 — маятниковых колебаний (720 см^{-1}) ромбических *n*-парафинов при 170 K [52], и 2 — крутильных колебаний (1283 см^{-1}) глимов, полиэтиленгликолей и сополимеров окиси этилена с окисью пропилена при 170 K [48]

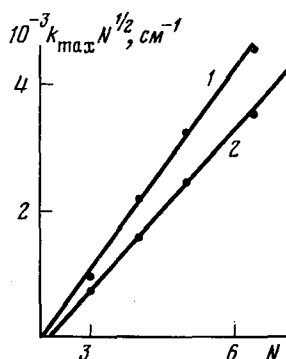


Рис. 9. Зависимость $k_{\max} N^{1/2}$ от N для полос: 1 — веерных (1350 см^{-1}) и 2 — крутильных (1285 см^{-1}) колебаний глимов и полиэтиленгликоля с $\bar{M}_n=300$ при 180 K [48]; растворитель — сероуглерод

лосы, которым соответствуют малые значения N_p^a ; для таких полос амплитуда осцилляций зависимости $k_{\max}(N)$ затухает не слишком быстро.

В случае полиметиленовых цепей, скелет которых имеет конформацию плоского зигзага и, следовательно, спиральную симметрию 2_1 (т. е. два звена на один оборот спирали), следует ожидать чередования (с периодом в два звена) максимумов и минимумов на кривой зависимости $k_{\max}(N)$ для полос поперечных колебаний. Подобное чередование действительно наблюдается для ряда *n*-парафинов в области крутильных колебаний ($950\text{--}1060\text{ см}^{-1}$), так как относящиеся к этим колебаниям полосы отсутствуют в спектрах молекул, содержащих нечетное число

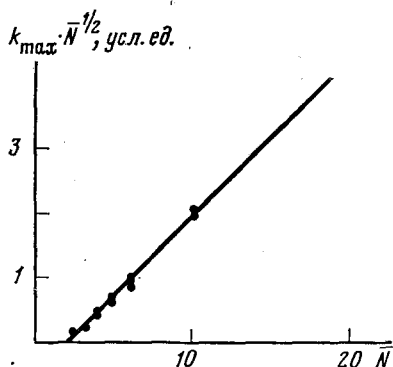


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость $k_{\max} \bar{N}^{1/2}$ от \bar{N} для полосы 1053 см^{-1} изотактического кристаллического сополимера стирол-стирол- α - d_1 [37] (\bar{N} — средняя длина полистирольного сегмента)

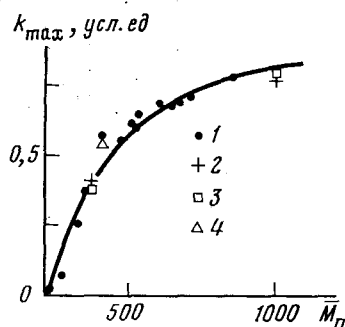


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость k_{\max} для полосы 565 см^{-1} от среднечисленной массы полиоксибутиленового блока для низкотемпературных растворов в сероуглероде олигомерных фракций политетрагидрофурана (1), исходных (2) и ацетилированных (3) олигомеров и для блок-сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена (4) [47]. Сплошная кривая рассчитана с использованием соотношения (5) с оптимизированными значениями параметров N_p^a и σ

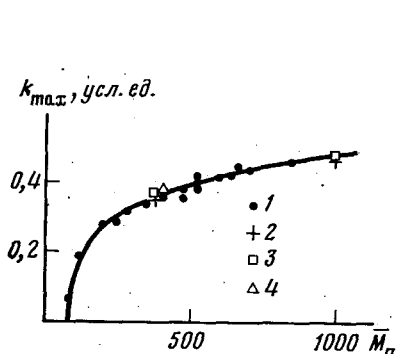


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость k_{\max} для полосы 750 см^{-1} для низкотемпературных растворов в сероуглероде модельных соединений (обозначения см. рис. 11) от среднечисленной длины полиоксибутиленового блока [47]

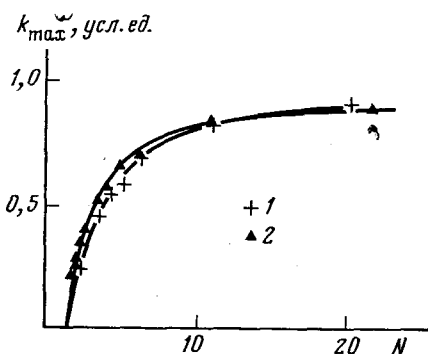


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость k_{\max} от средней длины полистирольного сегмента для полосы 1194 см^{-1} изотактического сополимера стирол-стирол- α - d_1 : 1 — раствор в сероуглероде при -104°C ; 2 — для кристаллических образцов [37]. Сплошные кривые рассчитаны с использованием соотношения (5) с оптимизированными значениями параметров N_p^a и σ

атомов углерода [124]. Для полимеров, содержащих регулярные полиоксиэтиленовые сегменты с узкими функциями распределения по их длинам, период осцилляций соответствующей экспериментальной зависимости $k(N)$ равен семи звеньям (рис. 14). Этот факт находится в хорошем соответствии с данными рентгеноструктурного анализа [140], согласно которым полиоксиэтиленовая цепь представляет собой спираль 7_2 .

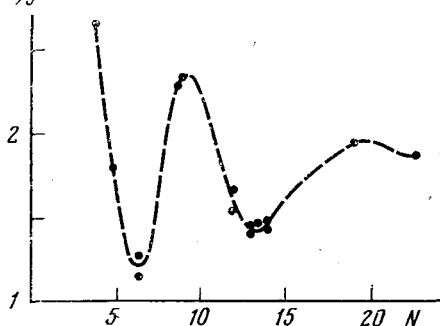
k , усл. ед.

Рис. 14

Рис. 14. Зависимость k от длины полиоксиэтиленового сегмента для полосы 1366 см^{-1} глимов, полиэтиленгликолей и сополимеров окиси этилена с окисью пропилена при -100°C [43]

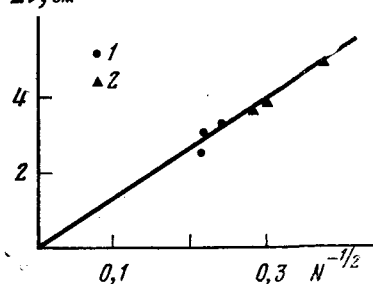
 $\Delta\nu'$, см^{-1} 

Рис. 15

Рис. 15. Зависимость ширины высокочастотного склона полосы маятниковых колебаний (730 см^{-1}) в спектрах кристаллической части n -парафинов (1), и сополимеров этилен — бутен-1 (2) от длины полиметиленового сегмента [43]

2. Блочность сополимеров тетрагидрофурана с окисью пропилена

Анализ структуры таких сополимеров проведен только для полиокси-бутиленовых блоков [47]. В табл. 5 приведены средние длины \bar{N} этих блоков в сополимерах различного состава, определенные с помощью кривых, представленных на рис. 11, 12. В табл. 5 приведены также сред-

ТАБЛИЦА 5

Длины ПТГФ-последовательностей в сополимерах тетрагидрофурана и окиси пропилена [47]

ТГФ:ОП *	\bar{N}_w^{**}	\bar{N}_n^{**}	\bar{N}
1:2	2,2	1,8	2,05
1:1	2,6	2,2	2,5
2:1	3,1	2,4	2,85

* Отношение мольных долей звеньев ТГФ и ОП в сополимере.

** Кинетические данные [141].

ТАБЛИЦА 6

Длины ПЭО-сегментов в блок-сополимерах окиси этилена с окисью пропилена (Pluronic) [48]

Марка	Средняя длина ПЭО-блока	
	данные фирмы	спектральные данные
PL-44	9,1	8,8
PL-61	2,2	1,7
PL-62	5,0	4,8
PL-64	12,8	13,7
PL-72	5,9	6,1

нечисленные \bar{N}_n и средневесовые \bar{N}_w длины, вычисленные на основе кинетических данных [141]. Как и следовало ожидать, величины, определенные спектральным методом, имеют промежуточные значения.

3. Блочность сополимеров окиси этилена с окисью пропилена

Удобным объектом для апробации спектрального метода анализа блочности являются блок-сополимеры окиси этилена с окисью пропилена Pluronic (фирма «Wyandotte Chemical Co»), состав, блочность и молекулярная масса которых строго скоррелированы между собой. Для измерения средних длин полиоксиэтиленовых (ПОЭ) сегментов использовалась зависимость интенсивности полосы 1283 см^{-1} от длины ПОЭ-

блока (см. рис. 8). В табл. 6 приведены средние длины ПОЭ-сегментов, измеренные спектрально и определенные на основании данных фирмы. Видно, что получено вполне удовлетворительное совпадение между этими величинами.

4. Блочность сополимеров этилен — бутен-1

Разработка методики измерения длин N полиметиленовых блоков имеет практическое значение в связи с необходимостью исследования структуры разветвленных полиэтиленов. Сополимеры этилена с другими α -олефинами можно рассматривать как модели таких полиэтиленов.

Как видно из рис. 15, зависимости полуширины полосы при 730 см^{-1} от $N^{-1/2}$ для кристаллических сополимеров и n -парафинов, в соответствии с уравнением (4) и кластерной моделью, описываются единой прямой, проходящей через начало координат [43]. Спектры кристаллической части сополимера получены методом компенсационной спектроскопии; спектр полиметиленовых блоков, принадлежащих аморфной части сополимера, моделировался спектром жидкого пентадекана.

* * *

В заключение отметим, что в обзоре мы не упомянули всех тех возможностей для структурных исследований, которые могут представить при более широком анализе полос регулярности. Можно, например, указать на метод, основанный на анализе температурной зависимости интенсивности полос регулярности — так называемый метод низкотемпературной спирализации [52], который дает возможность получать информацию о распределении по длинам регулярных последовательностей мономерных звеньев. К сожалению, ограниченный объем обзора не позволил нам также остановиться на преимуществах метода анализа формы сложной спектральной полосы, компонентами которой являются полосы цепочечных колебаний с частотами, чувствительными к длинам регулярных сегментов [132].

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
2. Логинов А. П., Чуканов Н. В., Козыренко В. Н., Кумпаненко И. В., Михайлов И. Д., Судьбина Е. Н. В кн.: Численные методы решения задач математической физики и теории систем. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1977, с. 30.
3. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1316.
4. Jannink G. J. Polymer Sci., Ser. A-2, 1968, v. 6, p. 529.
5. Hall C., Bell R. J. Molec. Phys., 1972, v. 2, p. 511.
6. Hölzl K., Schmid C. J. Polymer Sci. Ser. A-2, 1972, v. 10, p. 1853.
7. Schmid C., Hölzl K. Ibid. Ser. A-2, 1972, v. 10, p. 1881.
8. Михайлов И. Д., Компаниец В. З., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед., 1972, т. 14, с. 706.
9. Kozyrenko V. N., Kumpanenko I. V., Mikhailov I. D. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 1721.
10. Zerbi G., Piseri L., Cabassi F. Molec. Phys., 1971, v. 22, № 2, p. 241.
11. Rubčić A., Zerbi G. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 343.
12. Hori I. Progr. Theor. Phys., 1960, v. 23, p. 475.
13. Matsuda K., Okada K., Takase T., Yamamoto T. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 1527.
14. Fukuda Y. Progr. Theor. Phys. Suppl., 1962, № 23, p. 79.
15. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 506.
16. Чебан Ю. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1979.
17. Opaskar C. G., Krimm S. J. Polymer Sci., Ser. A-2, 1969, v. 7, p. 57.

18. Zerbi G. Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, p. 499.
19. Грибов Л. А., Зубкова О. Б., Шабадаш А. Н. Ж. прикл. спектр., 1973, т. 18, с. 1028.
20. Грибов Л. А., Житлова И. В., Кондратов О. И. Оптика и спектр., 1974, т. 36, с. 911.
21. Грибов Л. А., Рыбальченко И. В., Зубкова О. Б., Кондратов О. И. ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 59.
22. Грибов Л. А., Рыбальченко И. В., Зубкова О. Б., Кондратов О. И. Оптика и спектр., 1975, т. 39, с. 497.
23. Грибов Л. А., Абилова Т. С. Оптика и спектр., 1967, т. 23, с. 374.
24. Грибов Л. А., Абилова Т. С. Там же, 1967, т. 23, с. 535.
25. Грибов Л. А., Абилова Т. С. Там же, 1969, т. 26, с. 915.
26. Грибов Л. А. Оптика и спектр., 1974, т. 37, с. 67.
27. Hölzl K., Schmid C. J. Phys., 1972, v. C5, № 15, p. 185.
28. Loghinov A. P. Phys. Stat. Sol., (b), 1979, v. 93, p. 397.
29. Koenig J. L. Spectrochim. Acta, 1966, v. 22, p. 1223.
30. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомогл. соед., 1968, т. А10, с. 1092.
31. Zerbi G., Gussoni M., Ciampelli F. Spectrochim. Acta, 1967, v. 23A, p. 301.
32. Germar H. Kolloid Z.-Z. Polymere, 1963, B. 193, S. 25.
33. Baumann U., Schreiber H., Tessmar K. Makromol. Chem., 1959, v. 36, p. 81.
34. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
35. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1162.
36. Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1968, т. А10, с. 2443.
37. Kobayashi M., Akita K., Tadokoro H. Makromol. Chem., 1968, v. 118, p. 324.
38. Yanagisawa K. Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers), 1964, v. 21, p. 312.
39. Ropte E. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, B. 70, S. 317.
40. Jasse B., Monnerie L. J. Molec. Struct., 1977, v. 39, p. 165.
41. German H. Makromol. Chem., 1965, B. 84, S. 36.
42. Enomoto S. J. Polymer Sci., 1961, B. 55, p. 95.
43. Chukhanov N. V., Kumpanenko I. V., Entelis S. G. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., в печати.
44. Narita S., Ichinohe S., Enomoto S. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, p. 389.
45. Skoda W., Schurz J. Makromol. Chem., 1959, B. 29, S. 156.
46. Schmolke R., Herma H., Grösse V. Faserforsch. Textiltech., 1965, B. 16, S. 589.
47. Кумпаненко И. В., Кузаев А. И., Миронцева Г. А., Энтелис С. Г. Высокомогл. соед., 1973, т. А15, с. 685.
48. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энтелис С. Г. Там же, 1976, т. А18, с. 2718.
49. Tirpak G. A. J. Polymer Sci., 1965, v. B3, p. 371.
50. Zerbi G., Ciampelli F., Zamboni V. Ibid., 1964, v. C7, p. 141.
51. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
52. Чуканов Н. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: Моск. физ.-техн. ин-т, 1980.
53. Loghinov A. P., Kozurenko V. N., Mikhailov I. D., Chukhanov N. V., Kumpanenko I. V. Chem. Phys., 1979, v. 36, p. 187.
54. Patterson D., Ward I. M. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 291.
55. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энтелис С. Г. Высокомогл. соед., 1976, т. А18, с. 1793.
56. Kämmerer H., Rocaboy F., Stainfort K., Kern W. Makromol. Chem., 1962, B. 53 S. 80.
57. Willbourn A. H. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, p. 569.
58. Teranishi K., Sugahara K. Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers), 1966, v. 23, p. 512.
59. Voccato G., Rigo A., Talamini G., Zilio-Grandi F. Makromol. Chem., 1967, B. 108, S. 218.
60. Михеев В. Н., Глазковский Ю. В., Михеева А. А. Высокомогл. соед., 1974, т. А16, с. 2160.
61. Сирюк А. Г., Булгакова Р. А. Там же, 1977, т. Б19, с. 152.
62. Gibson U., Quick Q. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 2667.
63. Rogazzini M., Carcano D., Modena M., Serboli G. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, p. 763.
64. Гольденберг А. Л., Полиновский В. И. Высокомогл. соед., 1973, т. А15, с. 2610.
65. Энтелис С. Г., Вайнштейн Э. Ф., Кумпаненко И. В. Там же, 1969, т. А11, с. 2615.
66. Takeuchi T., Tsuge S., Sugimuta J. Analyt. Chem., 1969, v. 41, p. 184.
67. Coover H. W., McConnell R. L., Joyner F. B., Slonaker D. F., Combs R. L. J. Polymer Sci., 1966, v. A1 p. 2563.
68. Wegemer N. J. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 573.
69. Takeuchi T., Mori S. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 589.
70. Pohl H. U., Hummel D. O. Makromol. Chem., 1968, B. 115, S. 141.

71. Эфендиева Т. З., Ибрагимов Х. Д., Гусейнов Ф. О., Портянский А. Е. Высокомолек. соед., 1979, т. А21, с. 2392.
72. Hampton R. R. *Analyt. Chem.*, 1949, v. 21, p. 923.
73. Иконичкий И. В., Бузина Н. А., Бабицкий Б. Д., Кормер В. А. Высокомолек. соед., 1979, т. А21, с. 2360.
74. Onishi T., Krimm S. J. *Appl. Phys.*, 1961, v. 32, p. 2320.
75. Benedetti E., Chiellini E. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1977, v. 15, p. 1251.
76. Okada T., Mandelkern L. J. *Polymer Sci.*, 1967, v. A2, № 5, p. 239.
77. Grime D., Ward I. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, v. 54, p. 959.
78. Ciampelli F., Manovicu I. *Gazz. Chim. Ital.*, 1961, v. 91, p. 1045.
79. Jasse B., Koenig J. L. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1979, v. 17, p. 799.
80. Tasumi M., Shimanouchi T. J. *Chem. Phys.*, 1965, v. 48, p. 1245.
81. Luongo J. P. J. *Polymer Sci.*, 1964, v. B2, p. 75.
82. Nielsen J. R., Holland R. F. J. *Molec. Spectr.*, 1961, v. 6, p. 395.
83. Painter P. C., Runt J., Coleman M. M., Harrison J. R. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1978, v. 16, p. 1253.
84. Rickert S. E., Baer E., Wittmann J. C., Kovacs A. J. *Ibid.*, 1978, v. 16, p. 895.
85. Luongo J. P. *Appl. Spectroscopy*, 1971, v. 25, p. 76.
86. Murahashi S., Nozakura S., Sumi M., Matsumura K. J. *Polymer Sci.*, 1966, v. B4, p. 59.
87. Kawasaki A., Funikawa J., Tsumura T., Shiotani S. *Polymer*, 1961, v. 2, p. 143.
88. Enomoto S., Asahina M., Satoh S. J. *Polymer Sci.*, 1966, v. A1, № 4, p. 1373.
89. Dube G., Kriegsmann H. Z. *Chem.*, 1964, B. 4, S. 430.
90. Киселев В. П., Комар В. П., Скорняков И. В., Фирсов С. П., Вирник А. Д., Жбанков Р. Г. Высокомолек. соед., 1977, т. А19, с. 1867.
91. D'Esposito L., Koenig J. L. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1976, v. 14, p. 1731.
92. Koenig J. L., Wolfram L. E., Grasselli J. G. *Spectrochim. Acta*, 1966, v. 22, p. 1233.
93. Takata T., Taniyama M. *Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers)*, 1959, v. 16, p. 693.
94. Klarck J. K., Hung Yu Chen. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1974, v. 12, p. 925.
95. Hendus H., Illers K. H., Ropte E. *Kolloid Z.-Z. Polymere*, 1967, B. 216, S. 110.
96. Ciampelli F., Valvassori A. J. *Polymer Sci., C*, 1967, № 16, p. 377.
97. Quinn R. G., Riley J. L., Young D. A., Noether H. D. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1959, v. 2, p. 166.
98. Witenhafer D. E., Koenig J. L. J. *Macromol. Sci. Phys.*, 1968, v. B2, p. 147.
99. Stein R. S., Sutherland G. B. B. M. J. *Chem. Phys.*, 1954, v. 22, p. 1993.
100. Stein R. S. *Ibid.*, 1955, v. 23, p. 734.
101. Barnes J., Fanconi B. J. *Phys. Chem. Reference Data*, 1978, v. 7, p. 1309.
102. Kikuchi Y., Krimm S. J. *Macromol. Sci., Phys.*, 1970, v. B4, p. 461.
103. Luongo J. P., Salovey R. J. *Polymer Sci., Ser. A-2*, 1966, v. 4, p. 997.
104. Nishioaka A., Yonagisawa K. *Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers)*, 1962, v. 19, p. 667.
105. Ukita M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, p. 742.
106. Narita S., Ichinohe S., Enomoto S. J. *Polymer Sci.*, 1959, v. 37, p. 251.
107. Matsuo H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1957, v. 30, p. 593.
108. Matsuo H. J. *Polymer Sci.*, 1957, v. 25, p. 234.
109. Wentink T., Willwerth L. J., Phaneuf J. P. *Ibid.*, 1961, v. 55, p. 551.
110. Mochel W. E., Hall M. B. J. *Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 4082.
111. Kenney J. F., Willcockson G. W. J. *Polymer Sci., Ser. A-1*, 1966, v. 4, p. 679.
112. Kawasaki A., Furukawa J., Tsuruta T., Wasai G., Mikimoto T. *Makromol. Chem.*, 1961, v. 49, p. 76.
113. Koenig J. L., Vasko P. D. J. *Macromol. Sci., Phys.*, 1970, v. B4, p. 347.
114. Matsuura H., Miyazawa T. J. *Polymer Sci., Ser. A-2*, 1969, № 7, p. 1735.
115. Zamboni V., Zerbi G. *Ibid.*, C, 1964, № 7, p. 153.
116. Tadokoro H., Murahashi S., Yamadera R., Kamei T. *Ibid.*, Ser. A, 1963, v. 1, p. 3029.
117. Kobayashi S., Tadokoro H., Chatani Y. *Makromol. Chem.*, 1968, B. 112, S. 225.
118. Imura K. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1962, v. 6, p. 52.
119. Hatana M., Kambara S. *Ibid.*, 1962, v. 6, p. 232.
120. Krimm S., Liang C. Y., Sutherland G. B. B. M. J. *Chem. Phys.*, 1956, v. 25, p. 549.
121. Koenig J. L., Witenhafer D. E. *Makromol. Chem.*, 1966, B. 99, S. 193.
122. Schonhorn H., Luongo J. P. *Macromolecules*, 1969, v. 2, p. 366.
123. Никитин В. Н., Покровский Е. Ю. *ДАН СССР*, 1954, т. 95, с. 109.
124. Snyder R. G., Schachtschneider J. H. *Spectrochim. Acta*, 1963, v. 19, № 1, p. 85.
125. Krimm S. *Adv. Polymer Sci.*, 1960, v. 2, p. 51.
126. Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А. Высокомолек. соед., 1967, т. А9, с. 2742.
127. Frayer P. D., Koenig J. L., Klando J. B. J. *Macromol. Sci. Phys.*, 1963, v. B3, p. 329.
128. Бахшиева Н. Г. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. Л.: Наука, 1972.
129. Овандер Л. Н. *Оптика и спектр.*, 1962, т. 12, с. 711.
130. Веттегрен В. И., Кособукин В. А. Там же, 1971, т. 31, с. 589.

131. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов В. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
132. Kumpnenko I. V., Kazanskii K. S. J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 1973, v. 42, p. 973.
133. Веттегрень В. И., Фридлянд К. Ю. Оптика и спектр., 1975, т. 38, с. 521.
134. Brown T. L. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 1281.
135. Раков А. В. Оптика и спектр., 1962, т. 13, с. 369.
136. Веттегрень В. И., Древаль И. В., Корсуков В. Е., Новак И. И. Высокомогл. соедин., 1967, т. Б9, с. 581.
137. Chang E. L., Mazo R. M. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1389.
138. Чуканов Н. В., Козыренко В. Н., Кумпаненко И. В., Михайлов И. Д., Энтелис С. Г. В кн.: Численные методы решения задач математической физики и теории систем. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1978, с. 115.
139. Чуканов Н. В., Козыренко В. Н., Кумпаненко И. В., Энтелис С. Г. Там же, 1978, с. 119.
140. Matsui Y., Kubota T., Tadokoro H., Yoshihara T. J. Polymer Sci., Ser. A, 1965, v. 3, p. 2275.
141. Кузаев А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцева Г. А., Энтелис С. Г. Высокомогл. соедин., 1969, т. А11, с. 443.
142. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Григорян Э. А., Бунин В. А., Менчикова Г. Н., Помогайло Н. Д., Хрисостомов Ф. А., Распопов Л. Н., Энтелис С. Г. Высокомогл. соедин., в печати.

Институт химической физики АН СССР, Москва