

Расширение мономерных звеньев в молекулах полиэтилентерефталата под влиянием тепловых и нулевых колебаний атомов

© В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Московский государственный текстильный университет,
119991 Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 28 января 2002 г.)

При помощи ИК-спектроскопии исследовалась температурная зависимость расширения ε_C трансконформеров углеродного скелета макромолекул в закристаллизованном и аморфном полиэтилентерефталате за счет нулевых и тепловых колебаний атомов. Коэффициент теплового расширения β_C скачкообразно увеличивается при характеристических температурах T_i и T_b из-за изменения статистики крутильных и деформационных мод колебаний от квантовой до классической. Определены величины квантового и классического вкладов каждой из мод в расширение ε_C . В аморфном полимере квантовый и классический вклады крутильной моды колебаний приблизительно в 1.5 больше, чем в закристаллизованном. Этот эффект обусловлен увеличением ангармонизма крутильных колебаний в аморфном полимере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32773).

В работах [1–6] была развита методика и начаты исследования теплового расширения основного скелета макромолекул при помощи ИК-спектроскопии и рамановской спектроскопии. Для изучения расширения используется явление смещения максимума полос регулярности при изменении температуры. Определены значения величины квантового и теплового расширения регулярно построенных участков молекул в полиэтилене, полипропилене, поликапромиде и других полимерах.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней изучено расширение трансконформеров в аморфном и закристаллизованном полиэтилентерефталате (ПЭТФ) и найдены величины теплового и квантового вкладов акустических мод скелетных колебаний в величину расширения.

1. Экспериментальная часть

Аморфные пленки с молекулярной массой $M = 2 \cdot 10^4$ толщиной от 20 до 200 μm готовили методом прессования из расплава полимера быстрым охлаждением в воде при комнатной температуре. Частично кристаллические пленки (далее закристаллизованные образцы) получали путем отжига аморфных пленок в течение 6 h при 430 K.

ИК-спектры записывались на спектрофотометрах DS-403G и Specord-751R. Для получения ИК-спектров при различных температурах использовались кюветы без оптических окошек, аналогичные описанным в работе [7].

Известно, что при высоких температурах (более 100°C) в процессе регистрации спектров возникают их искажения за счет излучения нагретого образца и стенок

кюветы. Учет излучения проводился согласно ранее разработанной методике [7].

Спектральная ширина щели в области 900–1000 cm^{-1} составляла 2 cm^{-1} и не превышала ~ 0.15 от полуширины полосы 975 cm^{-1} при 90 K для закристаллизованного образца ($\sim 13 \text{cm}^{-1}$). По этой причине коррекция спектров с целью учета спектральной ширины щели не проводилась. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала 1 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Для измерения смещения максимума с погрешностью $\pm 0.1 \text{cm}^{-1}$ использовалась методика, описанная в [8].

2. Результаты

2.1. Температурная зависимость частоты колебаний трансконформеров. На рис. 1 показана полоса поглощения 975 cm^{-1} в ИК-спектрах поглощения закристаллизованного и аморфного образцов ПЭТФ. Она приписана валентным колебаниям связей C–O в трансконформерах [9–12].

При 20°C частота максимума полосы в спектре аморфного полимера составляет 974.6 cm^{-1} , а полуширина — 18 cm^{-1} . В спектре закристаллизованного образца максимум полосы расположен при 971.5 cm^{-1} , а ее полуширина составляет 15 cm^{-1} . Таким образом, в спектре аморфного полимера частота максимума и полуширина полос приблизительно на 3 cm^{-1} больше, чем в спектре закристаллизованного.

Температурная зависимость смещения частоты максимума для закристаллизованного образца изучалась при изменении температуры от 90 до 540 K, а для

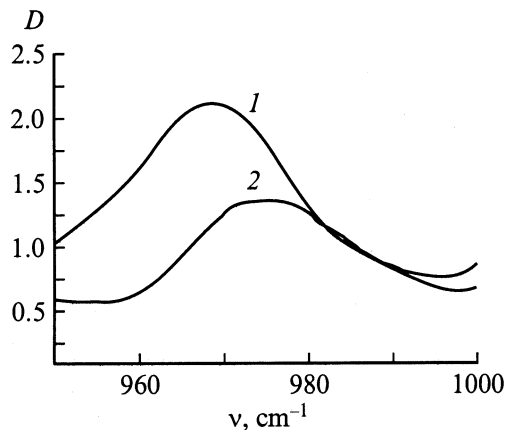


Рис. 1. Полоса 975 cm^{-1} в ИК-спектрах закристаллизованного (1) и аморфного (2) образцов ПЭТФ при температуре 300 К.

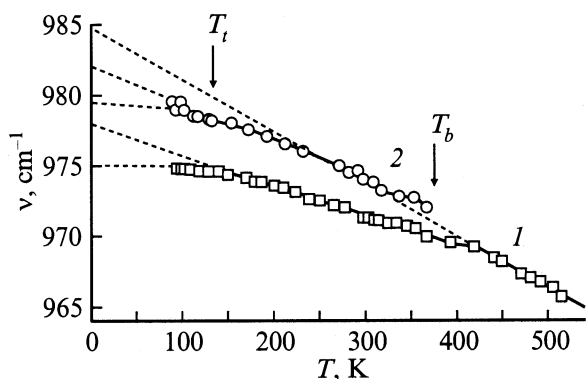


Рис. 2. Температурная зависимость частоты максимума полосы 975 cm^{-1} в ИК-спектрах закристаллизованного (1) и аморфного (2) образцов ПЭТФ.

аморфного — в интервале 90–380 К. При более высоких температурах аморфный образец начинал кристаллизоваться, что вызывало дополнительное смещение частоты максимума полосы. В указанных интервалах температур эффект смещения обратим: при охлаждении частота максимума увеличивается, следуя той же зависимости, которая была получена при нагревании. Форма полосы для аморфного и закристаллизованного образцов не менялась при всех температурах.

На температурных зависимостях частоты можно выделить три участка (рис. 2).

На первом из них (80–160 К) при уменьшении температуры наклон зависимости стремится к нулю. Это позволяет оценить значение частоты $\nu(0)$ при $T \rightarrow 0$: для закристаллизованного образца $\nu(0) \sim 975 \text{ cm}^{-1}$, для аморфного $\nu(0) \sim 979 \text{ cm}^{-1}$.

В интервале температур $170 < T < 380 \text{ K}$ частота максимума полосы уменьшается пропорционально температуре. Для закристаллизованного образца коэффициент пропорциональности составляет $\partial\nu/\partial T = 0.0207 \pm 0.0004 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, а для аморфного в 1.5 раза больше: $\partial\nu/\partial T = 0.029 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

На третьем участке (от 390 до 500 К) коэффициент пропорциональности между частотой и температурой для закристаллизованного образца возрастает до $0.031 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

В работах [1–6] смещение частоты при изменении температуры было объяснено увеличением равновесных значений валентных углов и длин валентных связей в основном скелете макромолекул под влиянием тепловых и нулевых колебаний. Величина смещения $\Delta\nu(T)$ частоты связана с изменением длины трансконформеров $\varepsilon_C(T)$ уравнением

$$\Delta\nu(T) \equiv \nu(T) - \nu(0) = -G\nu(0)\varepsilon_C(T), \quad (1)$$

где $\nu(T)$ и $\nu(0)$ — частоты колебаний при температуре T и $T \rightarrow 0 \text{ K}$. Для вычисления расширения трансконформеров $\varepsilon_C(T)$ при помощи этого уравнения необходимо сначала найти величину параметра Грюнайзена G для данного колебания.

2.2. Определение параметра Грюнайзена. Параметр Грюнайзена обычно определяют на основе результатов изучения зависимости смещения частоты максимума полос от напряжения. Однако ползучесть образца под нагрузкой вызывает появление асимметрии полос, величина которой растет при увеличении напряжения [12]. В этом случае смещение максимума не соответствует среднему смещению частоты осцилляторов. С целью определения средней частоты осцилляторов $\langle\nu\rangle$, формирующих полосу 975 cm^{-1} , использовалась методика, описанная в [13]. Нагружение осуществлялось при помощи устройства, которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение времени записи спектра (10 min) [14]. Исследования проводились для неориентированных и вытянутых до различных степеней удлинения аморфного и закристаллизованного образцов, температура варьировалась от 90 до 400 К. Оказалось, что для всех образцов и температур исследований экспериментальные точки укладываются на одну линейную зависимость (рис. 3)

$$\langle\nu(\sigma)\rangle = \langle\nu(\sigma = 0)\rangle - \alpha\sigma = \langle\nu(\sigma = 0)\rangle - \alpha E_C \varepsilon_C, \quad (2)$$

где $\langle\nu(\sigma)\rangle$ и $\langle\nu(\sigma = 0)\rangle$ — частота центра тяжести полосы для нагруженного и ненагруженного образца соответственно, α — механоспектроскопический коэффициент, E_C — модуль Юнга молекулы ПЭТФ. Измерив наклон зависимости $\langle\nu(\sigma)\rangle$, нашли, что $\alpha = -(10.0 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Из сравнения выражений (1) и (2) следует, что параметр Грюнайзена G связан с коэффициентом α следующим образом:

$$G = -\frac{\alpha E_C}{\nu(T = 0)}. \quad (3)$$

Модуль Юнга молекулы ПЭТФ определен в [9] при помощи рентгеновского рассеяния под большими углами. Авторы получили значение $\sim 200 \text{ GPa}$. Подставив

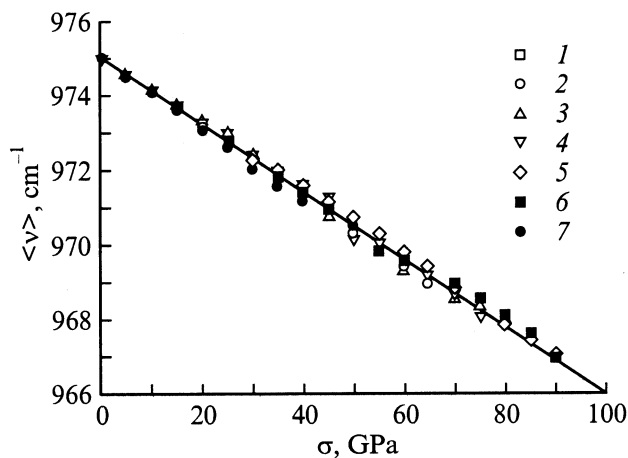


Рис. 3. Зависимость положения центра тяжести полосы 975 cm^{-1} в ИК-спектрах образцов ПЭТФ с различными разрывными напряжениями σ_{br} (1–6) и образца, полученного холодной вытяжкой при температуре 223 К (7). σ_{br}, GPa : 1 — 45, 2 — 70, 3 — 75, 4 — 92, 5 — 95, 6 — 98.

это значение в (3), нашли, что параметр Грюнайзена равен $G = 2.1$ (что по порядку соответствует величинам, обычно наблюдаемым для полимеров).

Из рис. 3 следует, что величина параметра Грюнайзена для колебания 975 cm^{-1} не зависит от температуры, степени вытяжки и кристалличности ПЭТФ.

Знание параметра Грюнайзена позволяет определить величину теплового и квантового расширения трансформеров ε_C

$$\varepsilon_C = \frac{\nu(T) - \nu(0)}{G\nu(0)}. \quad (4)$$

Поскольку при изменениях температуры полоса оставалась симметричной, для определения смещения частоты осцилляторов достаточно было измерить смещение частоты максимума полосы $\nu(T)$.

2.3. Расширение трансформеров в кристаллических областях ПЭТФ. Из литературы [11] известно, что интегральный коэффициент поглощения полосы 975 cm^{-1} для неориентированных образцов ПЭТФ растет пропорционально степени кристалличности. В изученных образцах интегральный коэффициент поглощения этой полосы для закристаллизованного образца приблизительно в 15 раз больше, чем для аморфного. Следовательно, трансизомеры в закристаллизованном образце располагаются главным образом в кристаллитах ПЭТФ.

Степень кристалличности неориентированных образцов ПЭТФ, закристаллизованных при $T_{cr} \leq 470 \text{ K}$, составляет обычно 40–45% [15–17]. Методами электронной микроскопии показано, что в процессе кристаллизации ПЭТФ при постоянном давлении из растворов [18], расплавов [19,20] и из стеклообразного состояния [21] образуются ламели из складчатых макромолекул, толщина которых зависит от температуры кристаллизации, но не превышает 10–12 nm. При кристаллизации из стекло-

образного состояния в условиях, аналогичных принятым в данной работе (температура кристаллизации 430 K, время 6 h), типичные значения большого периода (толщина ламелей) по данным рентгеновской дифракции под малыми углами составляют $L \approx 11 \text{ nm}$ [15]. Принимая во внимание степень кристалличности, можно заключить, что в исследованных образцах размеры кристаллита вдоль цепи (толщина кристаллического сердечника ламелей) составляют 4–5 nm.

При температурах, превышающих 430 K, размеры ламелей в ПЭТФ увеличиваются [22]. Так, при нагреве до 500 K их толщина достигает 15 nm, а размеры кристаллического сердечника возрастают до 7 nm [15].

При максимальной температуре нагрева закристаллизованного образца в настоящей работе (540 K) размеры кристаллита вдоль цепи (длина транспоследовательности) не превышают 6–7 nm.

Наибольшая длина волны колебаний такой транспоследовательности в 2 раза больше ее длины, т.е. $\sim 12\text{--}14 \text{ nm}$. Это значение на порядок больше длины мономерного звена (1.075 nm [23]). Поэтому для анализа расширения транспоследовательностей указанной длины можно воспользоваться теориями колебаний и теплового расширения для бесконечно длинных регулярно построенных молекул, развитыми в [24].

В квазигармоническом приближении колебания транспоследовательностей подразделяются на крутильные, деформационные и валентные моды [25]. Частота валентных колебаний атомов в скелете макромолекул ПЭТФ составляет $\nu_s \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, деформационных — $\nu_b \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, а крутильных — $\nu_t \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Соответствующие им характеристические температуры $T_C \equiv h\nu_{\max}/3k$ (где ν_{\max} — максимальная частота колебаний) составляют $T_s \sim 520 \text{ K}$, $T_b \sim 380 \text{ K}$ и $T_t \sim 170 \text{ K}$. Ниже T_C колебания описываются квантовой статистикой Бозе, а выше — классической статистикой Больцмана.

Поскольку наибольшее значение температуры в наших опытах составляло 540 K, для описания расширения трансизомеров необходимо использовать статистику Бозе. В этом случае расширение ε_C связано с температурой

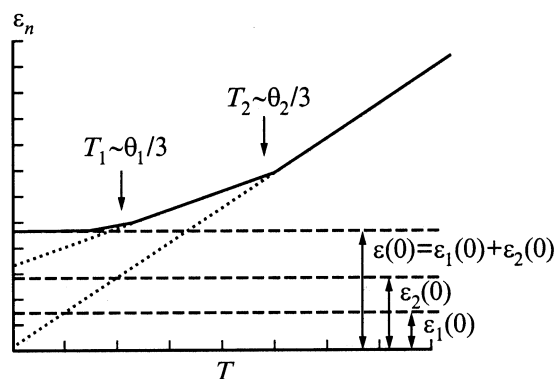


Рис. 4. Схема температурной зависимости теплового расширения для системы с двумя модами колебаний.

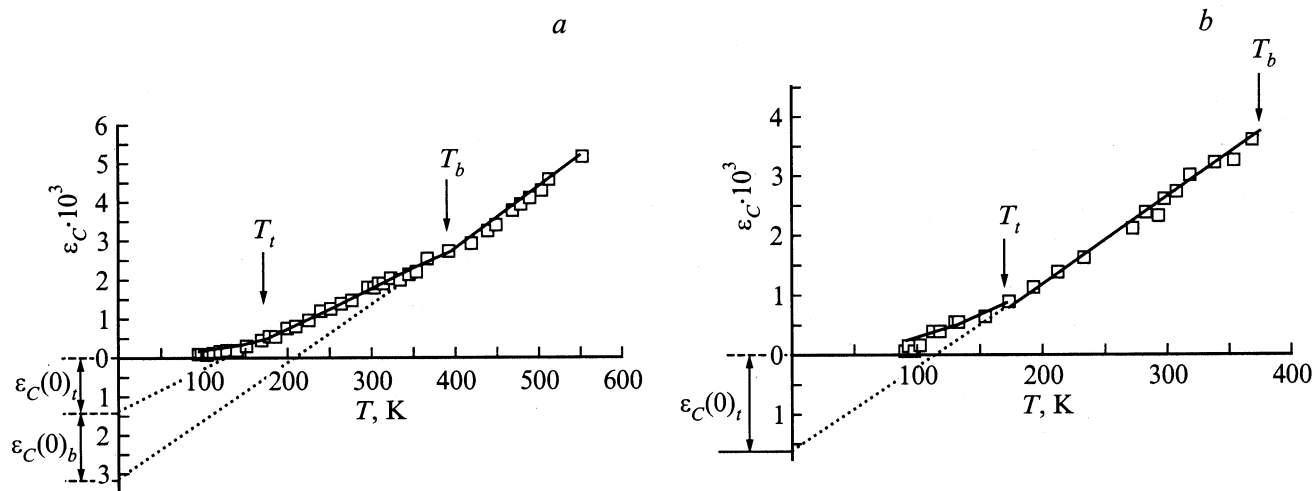


Рис. 5. Температурная зависимость теплового расширения трансконформеров закристаллизованного (а) и аморфного (б) образцов ПЭТФ.

следующим образом [24]:

$$\epsilon_C = \sum_n \beta_n F_n \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = \sum_n \epsilon_n, \quad (5)$$

где $\epsilon_n \equiv \beta_n F_n(\theta_D/T)$ и β_n — соответственно вклады n -й моды в тепловое расширение и в коэффициент теплового расширения (КТР), θ_D — температура Дебая для валентных колебаний, $F(\theta_D/T)$ — функция, учитывающая квантовую статистику колебаний.

Для иллюстрации на рис. 4 показаны графики зависимостей $\epsilon_n(T)$ и теплового расширения для системы с двумя модами колебаний. На этом рисунке можно выделить три участка. Первый — ниже характеристической температуры $T_1 \equiv h\nu_{1,max}/3k$, где $\nu_{1,max}$ — максимальная частота первой моды. В этом случае статистика всех мод колебаний квантовая и расширение химических связей вызвано нулевыми колебаниями

$$\epsilon(0) = \frac{3}{4} (\beta_1 T_1 + \beta_2 T_2), \quad (6)$$

где β_1 и β_2 — вклады первого и второго колебания в КТР.

На втором участке (между характеристическими температурами T_1 и T_2) вклад первого колебания растет приблизительно пропорционально температуре, а вклад второго не зависит от температуры. В этом случае зависимость $\epsilon(T)$ описывается как

$$\epsilon(T) \sim \epsilon(0) + \beta_1 T. \quad (7)$$

Выше второй характеристической температуры $T_2 \equiv h\nu_{2,max}/3k$ (где $\nu_{2,max}$ — максимальная частота колебаний второй моды) вклад второго колебания в расширение начинает расти приблизительно пропорционально температуре и зависимость $\epsilon(T)$ приобретает вид

$$\epsilon(T) \sim \epsilon(0) + (\beta_1 + \beta_2)T. \quad (8)$$

Вид экспериментальной зависимости $\epsilon_C(T)$ (рис. 5, а) хорошо согласуется с рассмотренной моделью системы с двумя модами колебаний: при $T < T_1$ частота не зависит от температуры; в интервале $T_1 < T < T_2$ она уменьшается пропорционально температуре; при $T \geq T_2$ наклон температурной зависимости частоты увеличивается.

Температуры, при которых изменяется наклон температурной зависимости частоты (на рис. 5 они показаны стрелками), составляют ~ 170 и 380 К. Они совпадают с характеристическими температурами для крутильных T_t и деформационных T_b колебаний скелета молекулы ПЭТФ. Этот результат позволяет связать температурную зависимость расширения последовательностей трансизомеров в молекуле ПЭТФ со статистикой их колебаний. При $T < 170$ К статистика всех колебаний является квантовой, величина расширения не зависит от температуры и описывается выражением (6). При $T > 180$ К статистика крутильного колебания становится почти классической и величина расширения увеличивается приблизительно пропорционально температуре. Используя приведенные выше значения $\partial\nu/\partial T$, находим, что вклад крутильной моды колебаний в КТР $\beta_i = -(1/G\nu(0))\partial\nu/\partial T \sim 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Выше 380 К становится почти классической статистика деформационного колебания, КТР последовательностей увеличивается до $\beta_i + \beta_b \sim 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Следовательно, вклад деформационных колебаний в КТР $\beta_b \sim 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Вклад нулевых крутильных колебаний в расширение (см. (6)) составляет $\epsilon_t(0) = 3\beta_1 T_1/4 \sim 1.3 \cdot 10^{-3}$, а нулевых деформационных — $\epsilon_b(0) \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Значения $\epsilon_t(0)$ и $\epsilon_b(0)$ можно найти и другим способом, экстраполируя квазилинейные участки зависимости $\epsilon(T)$ до пересечения с осью ординат. Так, продолжение квазилинейной зависимости $\epsilon(T)$ между температурами 180 и 370 К от-

скачет от оси ординат отрезок, равный $\varepsilon_t(0) \sim 1.3 \cdot 10^{-3}$, а между температурами 390 и 490 К — отрезок, равный $\varepsilon_t(0) + \varepsilon_b(0) \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, $\varepsilon_b(0) \sim 1.7 \cdot 10^{-3}$. Найденные первым и вторым способом значения $\varepsilon_t(0)$ и $\varepsilon_b(0)$ совпали в пределах погрешности их определения.

2.4. Расширение трансконформеров в аморфных областях ПЭТФ. Температурная зависимость расширения трансизомеров в аморфном ПЭТФ показана на рис. 5, б. Качественно она повторяет аналогичную зависимость для закристаллизованного образца: при $T < 170$ К величина расширения $\varepsilon(T)$ зависит нелинейно от температуры, а в интервале $180 < T < 360$ К растет приблизительно пропорционально температуре.

Это позволяет связать расширение трансконформеров в аморфном ПЭТФ с квантовой (ниже 170 К) и классической (выше 180 К) статистиками крутильной моды колебаний. Выше 180 К величина вклада этой моды в КТР составляет $\beta_t \sim 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, а в квантовое расширение — $\varepsilon_t(0) \sim 1.8 \cdot 10^{-3}$. Эти значения приблизительно в 1.5 раза больше, чем для закристаллизованного образца ПЭТФ (см. выше).

3. Обсуждение результатов

Как известно [22,26], макромолекулы полимеров в аморфном состоянии (в том числе и ПЭТФ) находятся в конформации статистического клубка. В таком клубке существуют области ближнего порядка, которые по данным рентгеновской дифракции под большими углами имеют размеры $\sim 2-3$ нм [23,27]. Согласно результатам исследований, полученным с помощью длинноволновой ИК-спектроскопии и рамановской спектроскопии, в этих областях участки макромолекул построены путем регулярного чередования конформеров [28]. Хотя данные для ПЭТФ отсутствуют, возможно, что этот полимер не является исключением. В таком случае макромолекулы в областях ближнего порядка ПЭТФ состоят из коротких транспоследовательностей, длина которых не превышает 2–3 мономерных звеньев, а длина волны крутильных колебаний составляет $\sim 4-6$ нм.

Как известно [25], вклад в КТР связан с параметром Грюнайзена \bar{G} , полученным при усреднении по всем колебаниям, следующим образом:

$$\beta = \frac{\bar{G}}{V} k_B S^T, \quad (9)$$

где V — объем трансконформера, k_B — константа Больцмана, S^T — изотермическая сжимаемость. Из этого выражения видно, что увеличение β_t в аморфном полимере обусловлено ростом среднего значения параметра Грюнайзена \bar{G}_t для крутильных колебаний.

Увеличение \bar{G}_t может быть обусловлено как изменением спектра колебаний транспоследовательностей из-за уменьшения их длины, так и отличием межмолекулярных взаимодействий в областях ближнего порядка

в молекулярных клубках от межмолекулярных взаимодействий в кристаллах.

Как уже отмечалось (рис. 1 и 2), в спектре аморфного образца частота максимума полосы 975 см^{-1} больше, чем в спектре закристаллизованного. Наибольшего значения разность частот $\Delta\nu \approx 5 \text{ см}^{-1}$ достигает при $T \rightarrow 0$ К, при повышении температуры она уменьшается и при 450 К стремится к нулю.

Различие частот колебаний трансконформеров в аморфном и закристаллизованном образцах может быть вызвано двумя причинами. Одна из них может состоять в том, что более короткие последовательности трансконформеров имеют более высокую частоту колебаний, чем длинные. В этом случае при повышении температуры разность частот колебаний должна была бы увеличиваться, так как увеличение молекулярной подвижности уменьшает концентрацию трансконформеров и длину транспоследовательностей. В действительности разность частот колебаний уменьшается.

Другая причина увеличения частоты — рост \bar{G}_t . Рассчитаем температурную зависимость частоты $\nu(T)$ исследуемой полосы для аморфного полимера, увеличив $\varepsilon_t(0)$ и β_t в 1.5 раза:

$$\nu(T) \sim G(1.5\varepsilon_t(0) + 1.5\beta_t T).$$

Из рис. 2 (сплошная кривая 2) видно, что рассчитанная зависимость $\nu(T)$ практически совпадает с измеренной для аморфного полимера. Следовательно, увеличение частоты в аморфном состоянии обусловлено ростом параметра \bar{G}_t для крутильных колебаний.

Таким образом, исследования смещения частоты максимума полосы 975 см^{-1} позволили оценить величину расширения ε_C трансконформеров за счет тепловых и нулевых колебаний при различных температурах. КТР трансконформеров изменяется при характеристических температурах T_t и T_b из-за изменения статистики крутильных и деформационных мод колебаний от квантовой до классической. Определены величины вкладов каждой из мод в величину расширения ε_C в интервале температур от 90 до 500 К. Расширение трансконформеров в аморфном полимере приблизительно в 1.5 раза больше, чем в кристалле.

Список литературы

- [1] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analysis **38**, 1031 (1992).
- [2] А.Э. Галь, В.И. Веттегрень, К.Е. Перепелкин. Высокомолекуляр. соединения **Б27**, 615 (1985).
- [3] С.В. Бронников, В.И. Веттегрень, Л.Н. Коржавин, С.Я. Френкель. Высокомолекуляр. соединения **А26**, 2483 (1984).
- [4] С.В. Бронников, В.И. Веттегрень, Л.Н. Коржавин, С.Я. Френкель. Механика композит. материалов **5**, 920 (1983).
- [5] Л.С. Титенков, В.И. Веттегрень, С.В. Бронников, Ю.В. Зеленев. Высокомолекул. соединения **Б27**, 857 (1985).

- [6] В.И. Веттегрень, Л.С. Титенков, Р.Р. Абдульманов. ЖПС **41**, 251 (1984).
- [7] В.И. Веттегрень, К.Ю. Фридлянд. Опт. и спектр. **38**, 521 (1975).
- [8] S. Krimm. Adv. Polymer Sci. **2**, 51 (1960).
- [9] T.R. Manley, D.A. Williams. J. Polymer Sci. **C22**, 1009 (1969).
- [10] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. Ultrarot-spectroscopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie Verlag, Berlin (1972). 474 s.
- [11] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [12] V.I. Vettegren, N.R. Procorchuk, L.N. Korzhavin, M.M. Kottov, S.Ja. Frenkel. J. Macromol. Sci. Phys. **B16**, 163 (1979).
- [13] Э.Е. Томашевский, А.И. Слущкер. Завод. лаб. **29**, 994 (1963).
- [14] P.J. Schmidt. J. Polymer Sci. **A1**, 1271 (1963).
- [15] G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, G. Smets. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. **18**, 1311 (1980).
- [16] H.G. Zachmann, H.A. Stuart. Macromol. Chem. **41**, 131 (1960).
- [17] E.H. Muller. Colloid & Polymer. Sci. **252**, 696 (1974).
- [18] Y. Yamashita. J. Polym. Sci. **A3**, 81 (1965).
- [19] N.C. Watkuis, D. Hansen. Text. Res. J. **38**, 338 (1968).
- [20] A. Miyagy, B. Wunderlich. J. Polymer Sci. **A10**, 2073 (1972).
- [21] G.S.Yeh, P.H. Geil. J. Macromol. Sci. Phys. **B1**, 235 (1967).
- [22] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977). 362 с.
- [23] R. Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown. Proc. Roy. Soc. **A226**, 531 (1954).
- [24] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [25] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 321 с.
- [26] P.J. Flory. Faraday Discussion Chem. Soc. **68**, 14 (1979).
- [27] Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Изд-во АН СССР, М. (1963). 501 с.
- [28] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Polymer Sci **114**, 43 (1994).