

Термическое расширение скелета цепных молекул в кристаллах полимеров

© В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, 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@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2002 г.)

Методами ИК-, рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции измерены растяжение углеродного скелета молекул в кристаллитах и продольное сокращение решетки кристаллитов в полиэтилене и поликапроамиде при повышении температуры. Для модели атомной цепочки произведен теоретический расчет температурного растяжения скелета под влиянием поперечных колебаний. Расчетные значения температурного растяжения скелета близки к экспериментально измеренным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-33064а).

Кристаллы полимеров построены из регулярно расположенных прямолинейных участков цепных молекул. Продольная (вдоль осей молекул) жесткость ковалентных связей в скелетах молекул значительно выше, чем изгибная жесткость молекулы и жесткость ван-дер-ваальсовых или водородных связей между молекулами. Эти обстоятельства определяют особенности упругости и внутренней динамики полимерных кристаллов: 1) резкую анизотропию упругих свойств полимерных кристаллов (продольные модули упругости примерно на два порядка выше поперечных); 2) высокую продольную жесткость молекул, обуславливающую высокую характеристическую температуру продольных колебаний (~ 1500 К) [1]. Поэтому в области температур до температуры плавления полимерных кристаллов (400–500 К) тепловые продольные колебания практически не возбуждены.

Характеристические температуры поперечных колебаний значительно ниже: 100–300 К [1], и в области, например, 300 К эти колебания уже возбуждены. Поэтому в полимерных кристаллах доминируют поперечные колебания.

Доминирование поперечных колебаний определяет особенности термического расширения полимерных кристаллов.

1) В поперечном направлении имеет место обычное „твердотельное“ (положительное) расширение по вибрационно-ангармоническому механизму — результат поперечных колебаний молекул при ангармонизме межмолекулярного взаимодействия [1,2].

2) В продольном направлении наблюдается отрицательное расширение (т.е. сокращение) решетки, обусловленное „мембранным“ механизмом термической деформации [1–3].

Теория отрицательного продольного расширения полимерных кристаллов развивалась в ряде работ и приводила к удовлетворительному согласию расчетных

и экспериментальных результатов [4,5]. Следует отметить, что в этих работах принималось, что из-за высокой продольной жесткости молекулы при их поперечных колебаниях остаются „нерастяжимыми“ в продольном направлении [1,4,5]. Такое заключение отвечало представлению о сокращении осевой длины молекул (проекции контура молекулы на ее ось) за счет возникающих при поперечных колебаниях наклонов нерастяжимых химических связей в скелете молекулы (и тем самым об уменьшении их проекции на ось молекулы).

Важно подчеркнуть, что заключение о нерастяжимости связей при поперечных колебаниях требует допущения свободного продольного перемещения концов изгибающегося участка молекулы. Такое допущение представляется нереалистичным, ставит под сомнение заключение о нерастяжимости межатомных связей и стимулирует выяснение вопроса о поведении скелета молекулы при ее поперечных колебаниях в полимерном кристалле.

Регистрация продольного термического сокращения полимерных кристаллов проводилась методом рентгеновской дифракции по температурному угловому смещению меридиональных рефлексов [6–8]. Непосредственно из этих измерений сделать вывод о поведении контурной длины скелета молекул не представляется возможным.

В последние годы появились результаты исследований температурных явлений в полимерных кристаллах другими методами: ИК- и рамановской спектроскопии [9–12]. В этих работах были обнаружены температурные смещения частот колебаний скелета молекул, которые отвечали нарастающему с температурой растяжению скелета молекул. Таким образом, складывается более реалистичная картина: поперечные колебания молекул в полимерном кристалле вызывают два эффекта — уменьшение осевой длины и одновременное увеличение контурной длины.

Теоретическое описание растяжения скелета молекул вследствие поперечных колебаний до сих пор не было сделано.

В данной работе ставились задачи совместного экспериментального исследования температурного поведения полимерных кристаллов методами ИК- и рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции с последующим теоретическим анализом деформации скелета полимерной молекулы при ее поперечных колебаниях.

1. Методика эксперимента

Объектами были выбраны кристаллизующиеся полимеры в одноосно ориентированном состоянии: полиэтилен (ПЭ) и поликапроамид (ПКА). Кристаллиты в этих полимерах имели размеры (продольные и поперечные) $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$.

Рамановскую спектроскопию использовали для определения смещения полосы 1130 cm^{-1} в спектрах ПЭ, а ИК-спектроскопию — для определения смещения полосы 930 cm^{-1} в спектрах ПКА (значения частот указаны при 298 K). Эти полосы регулярности соответствуют колебаниям углеродного скелета молекул в виде регулярно построенных транс-транс-последовательностей [13,14]. Спектры записывались на стандартных ИК- (DS-403 G и Specord 75 IR) и рамановских (Ramalog 5) спектрофотометрах в интервале температур от 90 до 500 K. Спектральная ширина щели составляла 1 cm^{-1} и не превышала ~ 0.25 от полуширины полос при 90 K. По этой причине искажения формы полосы за счет спектральной ширины щели не превышали 10%. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования была не более $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$. При обработке спектров учитывались искажения, обусловленные излучением образца и кюветы при высоких температурах [15], а также наложением крыльев полос друг на друга.

Методом рентгеновской дифракции определялись угловые смещения меридиональных, т.е. вдоль осей цепных молекул в кристаллах, рефлексов: (002 для ПЭ и 0140 для ПКА) при варьировании температуры от 5 до 450 K. Измерения проводились на установках ДРОН-1 и ДРОН-3. Использовалось фильтрованное излучение $\text{CuK}\alpha$ и $\text{MoK}\alpha$ с длинами волн 0.154 и 0.071 nm соответственно. Инструментальная угловая ширина коллимации 2 min.

2. Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции

Измеряли смещение меридиональных рефлексов при повышении температуры от 5 до 450 K, используя для получения более надежных данных два порядка отражения.

На рис. 1 приведены угловые контуры меридиональных рефлексов для ПЭ и ПКА при двух температурах.

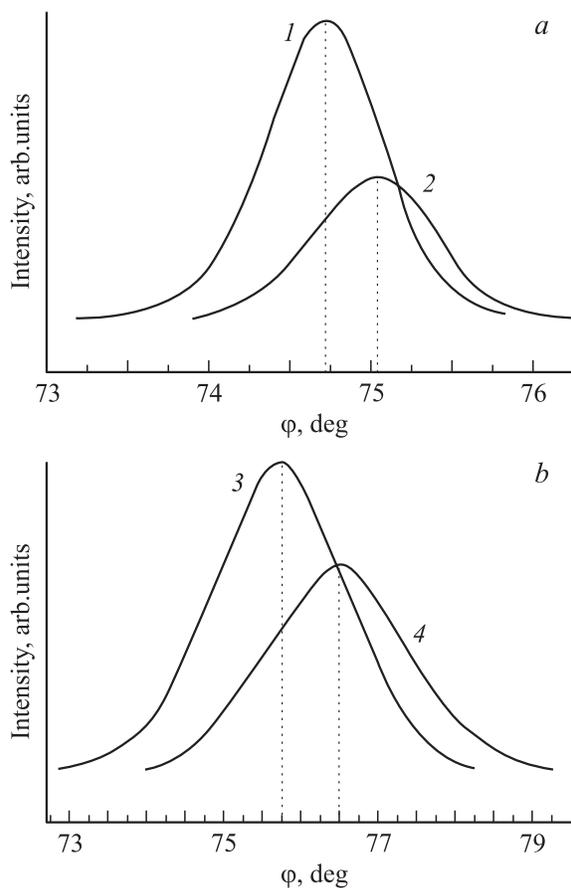


Рис. 1. Меридиональные рентгеновские рефлексы 002 для ПЭ при 5 (1) и 347 K (2) (a) и 0140 для ПКА при 5 (3) и 413 K (4) (b). Излучение $\text{CuK}\alpha$.

Видно, что повышение температуры вызывает смещение рефлексов в сторону больших углов. В соответствии с уравнением Брэгга такой знак смещения означает, что в продольном направлении (вдоль оси молекул) кристаллические решетки ПЭ и ПКА сокращаются.

Зависимости углового положения меридиональных рефлексов от температуры были использованы для определения температурной зависимости продольного сокращения (ε_{\parallel}) кристаллических решеток ПЭ и ПКА. Деформация определялась на основе дифференцирования уравнения Брэгга

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta d(T)}{d} = -\frac{\Delta\varphi_m(T)}{2 \operatorname{tg} \frac{\varphi_m}{2}},$$

где d и $\Delta d(T)$ — межплоскостное расстояние и его изменение, а φ_m и $\Delta\varphi_m(T)$ — угловое положение рефлекса и его изменение при повышении температуры. Значение $\Delta\varphi_m(T)$ отсчитывается от φ_m при $T = 0$. Это обстоятельство позволяет непосредственно измерять только тепловую составляющую расширения.

На рис. 2 приведены зависимости $\varepsilon_{\parallel}(T) = \Delta d_{\parallel}(T)/d_{\parallel}$ для ПЭ и ПКА. Эти зависимости однотипны и демонстрируют нелинейное, возрастающее по крутизне

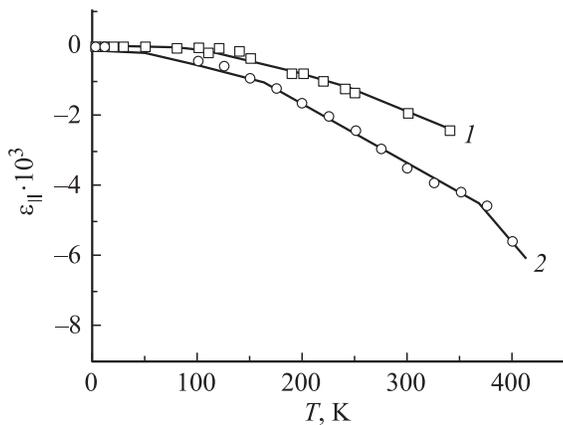


Рис. 2. Температурная зависимость тепловой составляющей сокращения решетки ПЭ (1) и ПКА (2) в продольном направлении.

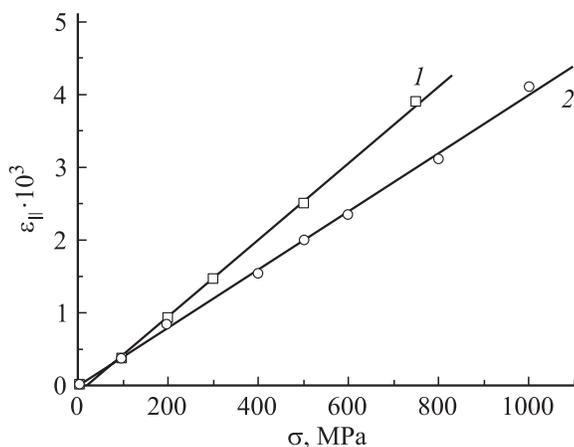


Рис. 3. Зависимость растяжения решетки ПЭ (1) и ПКА (2) в продольном направлении от напряжения при 110 К.

нарастание продольного сокращения с температурой. Нелинейность является результатом последовательного квантового „размораживания“ сначала крутильных, а затем деформационных поперечных колебаний, вызывающих продольное сокращение решетки [12].

Температурное продольное сокращение решетки полимерных кристаллов, обусловленное поперечными колебаниями, означает, что проекция контурной длины скелета макромолекулы на ее ось, т.е. осевая длина макромолекулы, с температурой уменьшается. Информации о влиянии температуры на контурную длину скелета молекулы рентгеновские данные, как уже отмечалось, не дают.

Изменение контурной длины скелета молекулы можно зарегистрировать рентгеновским методом при ином (нежели температурное) воздействии на решетку — силовом. Нагружение растягивающим продольным напряжением (особенно при низких температурах, когда поперечные колебания практически не возбуждены) заведомо вызывает растяжение скелета молекул в ре-

шетке. При таком нагружении наблюдаются угловые смещения меридиональных рефлексов, но (в отличие от температурных смещений) в сторону меньших углов [16]. Результаты наших измерений продольного растяжения решеток ПЭ и ПКА при низкой (110 К) температуре в зависимости от напряжения представлены на рис. 3. Из наклонов линейных зависимостей $\varepsilon_{||}(\sigma)$ следуют значения продольных модулей упругости $E_{||} = (\Delta\varepsilon_{||}/\Delta\sigma)^{-1} \approx 200\text{--}250$ ГПа, близкие к теоретическим значениям продольных модулей упругости полимерных молекул с карбоцепным скелетом [16], что обосновывает заключение о действительном растяжении скелетов молекул при нагружении.

Полученные зависимости $\varepsilon_{||}(\sigma)$ для ПЭ и ПКА используются далее при анализе спектроскопических данных.

3. Результаты, полученные методами ИК- и рамановской спектроскопии

На рис. 4 в качестве примеров показаны полоса 1130 cm^{-1} в рамановском спектре ПЭ при 90 и 350 К и полоса 930 cm^{-1} в ИК-спектре ПКА при 90 и 450 К. Видно, что повышение температуры вызывает смещение максимума полос в сторону низких частот. Полученные температурные зависимости частот $\nu(T)$ для ПЭ и ПКА приведены на рис. 5.

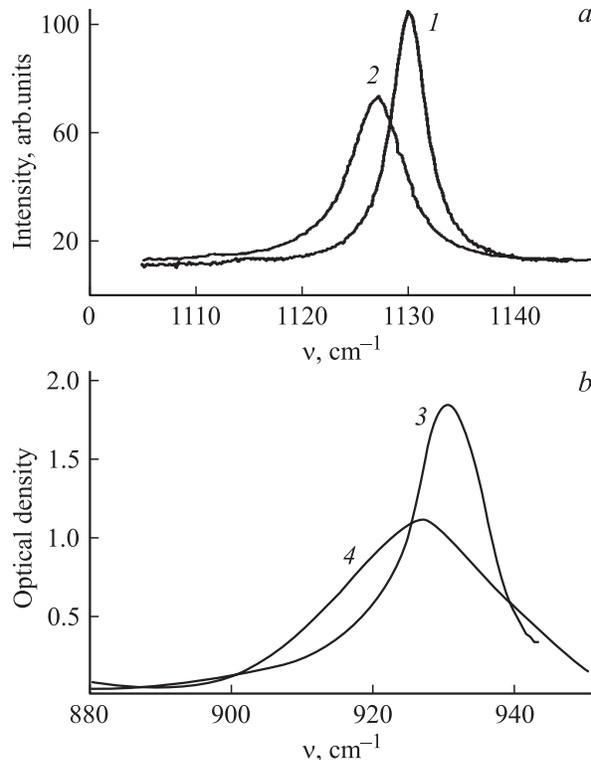


Рис. 4. Полоса 1130 cm^{-1} в рамановском спектре ПЭ при 90 (1) и 350 К (2) (a) и полоса 930 cm^{-1} в ИК-спектре ПКА при 90 (3) и 450 К (4) (b).

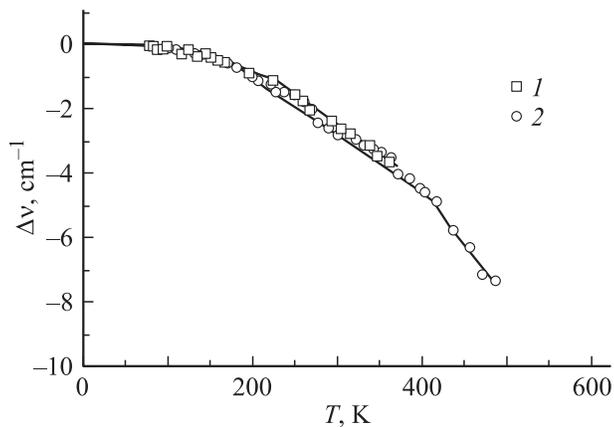


Рис. 5. Температурная зависимость смещения частот валентных колебаний молекул ПЭ (1) и ПКА (2).

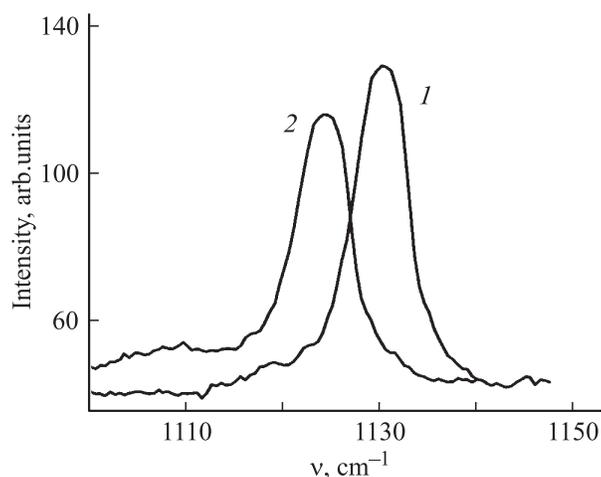


Рис. 6. Полоса 1130 cm^{-1} в рамановском спектре ненагруженного образца ПЭ (1) и того же образца при растягивающем напряжении 1 GPa (2). $T = 300\text{ K}$.

С чем же связан наблюдаемый температурный сдвиг частот? Для выяснения этого вопроса измерялись спектры тех же объектов, но уже не при изменении температуры, а при действии растягивающего напряжения. Наблюдаемое изменение в спектре ПЭ показано на рис. 6. Как видно, и в этом случае имеет место сдвиг полосы в сторону низких частот. Как уже отмечалось, растягивающее напряжение вызывает заведомое растяжение скелетов молекул. Это позволяет рассматривать температурный сдвиг в сторону низких частот как следствие растяжения скелетов молекул. Пользуясь данными рис. 3, установившими связь продольного растяжения скелета с напряжением, можно по данным типа рис. 4 „откалибровать“ частотные сдвиги, т.е. получить связь частотных сдвигов ($\Delta\nu$) с растяжением скелета молекул (ε_C). Такая „калибровка“ показана на рис. 7.

Таким образом для полосы 1130 cm^{-1} в спектре ПЭ получили $\Delta\nu = 1470\varepsilon_C$, а для полосы 930 cm^{-1} в спектре ПКА — $\Delta\nu = 925\varepsilon_C$.

Смещение частот валентных C—C-колебаний под действием одноосного растягивающего напряжения экспериментально исследовалось и теоретически анализировалось в [17–28]. Показано, что относительное смещение частот пропорционально растяжению скелета молекулы, а в качестве коэффициента пропорциональности выступает параметр Грюнайзена. Полученные в нашей работе зависимости $\Delta\nu(\varepsilon_C)$ согласуются с результатами [17–28].

Пользуясь „калибровкой“ $\Delta\nu(\varepsilon_C)$ (рис. 7), пересчитаем данные, показанные на рис. 5, в зависимости продольного растяжения $\varepsilon_C(T)$. Полученные результаты показаны на рис. 8.

Видно, что зависимости нарастания продольного расширения скелета молекул с температурой имеют нелинейный характер: крутизна $\varepsilon_C(T)$ увеличивается с ростом температуры. Поскольку растяжение скелета связано с поперечными колебаниями (как и сокращение решетки), нелинейность $\varepsilon_C(T)$, так же как и нели-

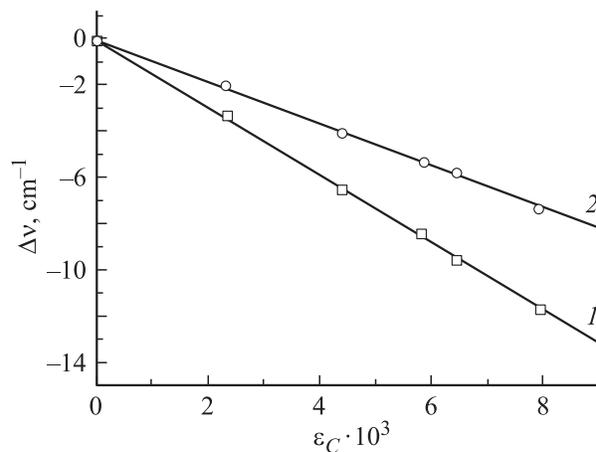


Рис. 7. Зависимость смещения частот валентных C—C-колебаний от растяжения углеродного скелета молекул ПЭ (1) и ПКА (2) под нагрузкой.

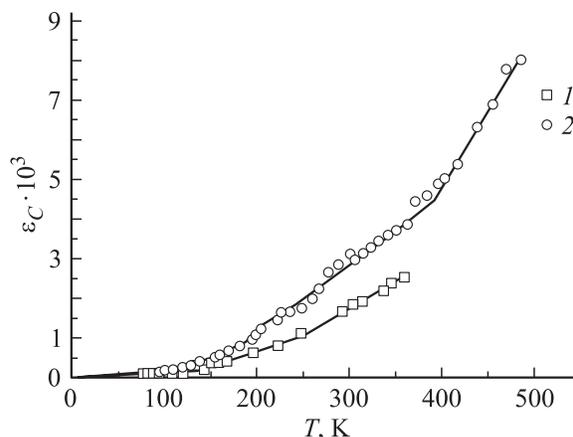


Рис. 8. Температурная зависимость растяжения углеродного скелета молекул ПЭ (1) и ПКА (2).

нейность $\varepsilon_{\parallel}(T)$, отражает последовательное квантовое „размораживание“ поперечных колебаний.

Обратим внимание на то, что значение ε_C сравнимо по абсолютной величине с ε_{\parallel} (рис. 2, 8).

Итак, имеются основания считать, что при повышении температуры в полимерных кристаллах под действием поперечных колебаний молекул происходит не только продольное сокращение решетки, но и растяжение скелета молекул.

В заключение экспериментальной части отметим следующее. При повышении температуры и при увеличении растягивающего напряжения рентгеновские рефлексы смещаются по углу в разные стороны. В таких же условиях полосы в рамановском и ИК-спектрах сдвигаются по частоте в одну и ту же сторону. Это отражает различие в температурном поведении решетки и составляющих ее цепных молекул.

4. Расчет средней контурной длины атомной цепочки при ее тепловых колебаниях

Расчет средней контурной длины будем проводить на основе модели прямолинейной цепочки с учетом как продольной жесткости межатомных связей, так и изгибной жесткости цепочки. Расчеты на основе такой модели выполнялись ранее [4,29,30]. При этом внимание было сосредоточено на вычислении осевой длины цепочки при ее поперечных колебаниях (отрицательном продольном расширении полимерных кристаллов); поведение контурной длины не анализировалось. Далее проводится расчет именно контурной длины.

Средняя контурная длина рассчитывалась как сумма длин отдельных связей в молекуле; a — исходная длина связей, $r_{n,n-1}$ — длина n -й связи в колеблющейся цепочке. Тогда удлинение связи $\Delta a_n = r_{n,n-1} - a$. Среднее относительное удлинение связи, а следовательно, и всей контурной длины цепочки составляет

$$\varepsilon_C = \frac{1}{a} \langle \Delta a_n \rangle.$$

Нахождение среднего $\langle \Delta a_n \rangle$ и является нашей задачей.

Среднее значение любой динамической величины q может быть рассчитано в области классических температур по общей формуле

$$\langle q \rangle = \frac{\int q e^{-\beta H} d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma}. \quad (1)$$

Здесь H — гамильтониан системы, $\beta = 1/kT$, q — усредняемая величина (в данном случае удлинение n -й связи Δa_n), $d\Gamma$ — элемент фазового объема.

Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} K_s \Delta a_n^2 + \frac{1}{2} K_b \Delta \varphi_n^2 \right], \quad (2)$$

где K_s — коэффициент упругости связей в цепочке, K_b — коэффициент упругости валентного угла, $\Delta \varphi_n$ — изменение валентного угла. В данном рассмотрении учитывается взаимодействие только ближайших соседей.

Введем различные направления: z — вдоль оси цепочки, x — перпендикулярно этой оси. Деформация связи с точностью до третьего порядка по смещениям атомов имеет вид

$$\Delta a_n = r_{n,n-1} - a \approx z_{n,n-1} + \frac{x_{n,n-1}^2}{2a} - \frac{z_{n,n-1}x_{n,n-1}^2}{2a}, \quad (3)$$

где $z_{n,n-1}$ — взаимное относительное смещение соседних атомов в направлении z ; $x_{n,n-1}$ — то же в направлении x . Изменение валентного угла представим в виде

$$\Delta \varphi_n = \arcsin \left(\frac{x_{n,n+1}}{r_{n,n+1}} \right) - \arcsin \left(\frac{x_{n,n-1}}{r_{n,n-1}} \right). \quad (4)$$

Отличие настоящего рассмотрения от предшествующих работ [4,29,30] заключается в дальнейших операциях именно с величиной $\Delta \varphi_n$. В [4] в разложении $\Delta \varphi_n$ ограничивались только членами второго порядка и принимали нерастяжимость связей (полагалось $\Delta r_{n,n-1} = \Delta r_{n,n+1} = a$).

В настоящей работе таких допущений не делается, учитывается разложение (4) с точностью до третьего порядка, что позволило получить результаты по деформации связей вследствие поперечных колебаний атомов в цепочке.

Разложения (3) и (4), содержащие члены третьего порядка по смещениям, приводят к тому, что гамильтониан (2) может быть представлен суммой двух составляющих: гармонической (Q), включающей квадратичные члены, и ангармонической (A), включающей члены более высокого порядка. Как обычно, предполагаем, что ангармоническая составляющая достаточно мала. Тогда из (1) для $\langle \Delta a_n \rangle$ получаем

$$\langle \Delta a_n \rangle \approx \frac{\int \Delta a_n e^{-\beta Q} (1 - \beta A) d\Gamma}{\int e^{-\beta Q} (1 - \beta A) d\Gamma} = \langle \Delta a_n \rangle_0 + \beta \langle \Delta a_n \rangle_0 \langle A \rangle_0 - \beta \langle \Delta a_n A \rangle_0. \quad (5)$$

Здесь $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение при помощи гармонического гамильтониана Q .

Для расчета требуется явный вид A . Ангармоническую часть гамильтониана A можно представить в виде суммы двух составляющих

$$A = A_r + A_\varphi,$$

где A_r связана с потенциалом упругости связи, а A_φ — с потенциалом деформации при изменении валентного угла.

Составляющая, связанная с деформацией связи, с точностью до третьего порядка по смещениям имеет вид

$$A_r = \frac{K_s}{2} \sum_n \left[\frac{z_{n,n-1} x_{n,n-1}^2}{a} \right]. \quad (6)$$

Составляющая, обусловленная изгибом цепочки, в третьем порядке разложения по смещениям равна

$$A_\varphi = \frac{K_b}{2} \sum_k \left[-\frac{2x_{k,k-1}^2 z_{k,k-1}}{a} - \frac{2x_{k,k+1}^2 z_{k,k+1}}{a} + \frac{2z_{k,k+1} x_{k,k+1} x_{k,k-1}}{a} + \frac{2z_{k,k-1} x_{k,k-1} x_{k,k+1}}{a} \right]. \quad (7)$$

Теперь можно рассчитать средние значения членов в (5).

Первый член $\langle \Delta a_n \rangle_0$, как следует из (3), равен

$$\langle \Delta a_n \rangle_0 \approx \frac{\langle x_{n,n-1}^2 \rangle}{2a}. \quad (8)$$

Здесь содержится вклад только от второго слагаемого в (3), поскольку первое и третье слагаемые не вносят вклада вследствие нечетности функций.

Второй член в (5) не содержит линейных по температуре членов, так как он представляет собой произведение (8) (имеющего первый порядок по температуре) на сумму средних (6) и (7), в которые входят только квадратные по температуре члены. В результате второй член в (5) имеет только второй порядок по температуре, что определяет его малость.

Третий член в (5) $\beta \langle \Delta a_n A \rangle_0 = \beta \langle \Delta a_n A_r \rangle_0 + \langle \Delta a_n A_\varphi \rangle_0$. Слагаемое $\beta \langle \Delta a_n A_r \rangle_0$ рассчитано в [4] в первом порядке по температуре. Было получено $\beta \langle \Delta a_n A_r \rangle_0 = \beta \langle z_{n,n-1} A_r \rangle_0 \approx \langle \Delta a \rangle_0$. Как видно, это слагаемое (с учетом его знака в (5)) компенсирует вклад первого члена (8) в выражении (5). Таким образом, решающую роль приобретает слагаемое $\langle \Delta a_n A_\varphi \rangle_0$.

С учетом (7) вклад первого порядка по температуре в величину средней деформации связи имеет вид

$$\langle \Delta a_n A_\varphi \rangle_0 \approx \left\langle z_{k,k-1} \frac{K_b}{2} \times \sum_k \left[-\frac{2x_{k,k-1}^2 z_{k,k-1}}{a} - \frac{2x_{k,k+1}^2 z_{k,k+1}}{a} + \frac{2z_{k,k+1} x_{k,k+1} x_{k,k-1}}{a} + \frac{2z_{k,k-1} x_{k,k-1} x_{k,k+1}}{a} \right] \right\rangle_0. \quad (9)$$

Вклад в деформацию связи вносят только два первых слагаемых выражения (9), поскольку два последних слагаемых являются нечетными функциями смещений. Для расчета можно воспользоваться одним из результатов вычислений работы [4]. Структура (9) с точностью до множителей совпадает со структурой $\langle \Delta z_{n,n-1} \rangle$, рассчитанной в [4]. Выражение (9) после приведения

его к нормальным модам и вычисления соответствующих продольного и поперечного интегралов оказывается пропорциональным квадрату температуры. В результате из (5) с учетом множителя β получаем

$$\langle \Delta a_n \rangle \approx \frac{2kT}{aK_s} \frac{K_b}{K_e}. \quad (10)$$

Эффективная силовая постоянная K_e , введенная в [4], учитывает вклад пространственной дисперсии деформационных колебаний и межмолекулярное взаимодействие атомных цепочек. Как показано в [4], $K_e \approx K_b$. Тогда для деформации связи получаем

$$\varepsilon_C = \frac{\langle \Delta a_n \rangle}{a} \approx \frac{2kT}{K_s}.$$

Таким образом, в результате проведенного анализа 1) установлено, что имеет место среднее растяжение связей в цепочке (а следовательно, и среднее увеличение контурной длины скелета цепной (полимерной) молекулы при поперечных колебаниях); 2) получено выражение для приближенной оценки значения этой величины в зависимости от температуры.

5. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов

Оценим термическое растяжение цепочки с помощью выражения (10) при $T = 300$ К для $K_s = 400$ Н/м (известная величина [31]), $a \approx 1.3 \cdot 10^{-10}$ м (осевая длина C—C-связи). Тогда из (10) $\langle \varepsilon_C \rangle \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$. Значения термического растяжения углеродного скелета молекул при $T = 300$ К, найденные экспериментально (рис. 8), составили для ПЭ $\approx 1.7 \cdot 10^{-3}$, для ПКА $\approx 2.7 \cdot 10^{-3}$. Видно, что рассчитанная величина $\langle \varepsilon_C \rangle$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями растяжения углеродного скелета молекул.

Таким образом, измеренное растяжение скелета цепных молекул в кристалле за счет поперечных колебаний подтверждается расчетом.

Тот факт, что расчет производился именно для цепочки атомов, а не для одной колеблющейся связи, позволяет учитывать взаимодействие атомов вдоль цепочки. Данное обстоятельство объясняет физическую причину растяжения связей, т.е. появления продольных растягивающих сил при поперечных колебаниях. Поперечное смещение какого-либо атома вызывает „сопротивление“ продольному сдвигу соседних и следующих по цепочке атомов, что и ведет к появлению растягивающей силы и как следствие к растяжению (удлинению) связи. Другими словами, имеет место „несвобода“ продольного перемещения атомов, когда их соседи смещаются в поперечном направлении. Подобный механизм расширения скелета цепной молекулы можно назвать „квазиструнным“ (вспоминая, что струна с закрепленными концами обязательно должна растягиваться при поперечном смещении ее среднего участка).

Список литературы

- [1] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 321 с.
- [2] А.И. Слуцкер, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **43**, 7, 1327 (2001).
- [3] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [4] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. **18**, 2313 (1980).
- [5] F.C. Chen, C.L. Choy, S.P. Wang, K. Young. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. **19**, 971 (1980).
- [6] J.H. Wakelin, A. Sutherland, L.R. Beck. Polymer Sci. **42**, 1, 278 (1960).
- [7] J. Kobajashi, A. Keller. Polymer **11**, 1, 114 (1970).
- [8] Г. Дадобаев, А.И. Слуцкер. ФТТ **23**, 8, 1936 (1981).
- [9] S.V. Bronnikov, V.I. Vettegren, S.Ya. Frenkel. Polymer Eng. Sci. **32**, 1204 (1992).
- [10] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analysis **38**, 1031 (1992).
- [11] В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков, Н.Л. Заалишвили. Высокомолекуляр. соединения А **44**, 6, 933 (2002).
- [12] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **44**, 10, 1847 (2002).
- [13] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [14] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. Ultraspectroscopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie Verlag, Berlin (1972). 474 p.
- [15] В.И. Веттегрень, Л.С. Титенков, Р.Р. Абдульманов. ЖПС **41**, 2, 251 (1984).
- [16] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polymer Sci. C **15**, 75 (1966).
- [17] В.И. Веттегрень, К.Ю. Фридлянд. Опт. и спектр. **38**, 521 (1975).
- [18] В.Е. Корсуков, В.И. Веттегрень, И.Н. Новак. Механика полимеров **1**, 167 (1970).
- [19] В.Е. Корсуков, В.И. Веттегрень. Пробл. прочности **2**, 51 (1970).
- [20] V.I. Vettegren, I.I. Novak. J. Polymer Sci. B. Polymer Phys. Ed. **11**, 10, 2135 (1973).
- [21] R.P. Wool, R.S. Bretzlaff. J. Polymer Sci. B. Polymer Phys. **24**, 1039 (1986).
- [22] D.T. Grubb, Z.-F. Li. Polymer **33**, 2587 (1992).
- [23] R.J. Meier, H. Vansweefelt. Polymer **36**, 3825 (1995).
- [24] K. Tashiro, G. Wu, M. Kobayashi. Polymer **29**, 1768 (1988).
- [25] L. Berger. Doct. Sci. Tech. These N 1704. EPFL. Lausanne (1997). 189 p.
- [26] А.И. Губанов, В.А. Кособукин. Механика полимеров **1**, 33 (1975).
- [27] В.А. Кособукин. Механика полимеров **1**, 3 (1972).
- [28] В.А. Кособукин. Механика полимеров **4**, 579 (1971).
- [29] W.H. Stockmayer, C.E. Necht. J. Chem. Phys. **21**, 1954 (1953).
- [30] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **44**, 5, 923 (2002).
- [31] K. Bann. Trans. Farad. Soc. **35**, 482 (1939).