

УДК 541.651:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДОВ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**O. A. Никитина, H. A. Словохотова, | B. A. Каргин**

Уже в ранних работах [1, 2] по исследованию температурной зависимости поглощения в ИК-спектрах полимеров было замечено, что изменения интенсивности некоторых полос с изменением температуры соответствуют изменениям плотности или удельного объема полимера. Эти наблюдения указали на возможность применения ИК-спектроскопии для изучения фазовых переходов и релаксационных явлений в полимерах. Никитин и Покровский [3] при изучении температурной зависимости интенсивности полос 1380, 1308, 730 и 720 см^{-1} в спектре полиэтилена нашли, что в области температуры плавления полимера эта зависимость изображается S-образной кривой, точки перегиба на которой соответствуют температурам начала и конца плавления. На основании этого они предложили ИК-спектроскопический метод для определения температур плавления полимеров. S-образный ход температурной зависимости степени пропускания в максимуме и оптической плотности некоторых полос в области температур плавления или кристаллизации был замечен также в спектрах политетрафторэтилена, политрифтотрэтилена [4] и цис-полибутиадиена [5]. Метод ИК-спектроскопии был использован для определения температур плавления восков [6] и различных образцов поливинилхлорида [7]. Волчек и Никитин [8] показали, что дихроизм полосы 930 см^{-1} в спектре капрона резко увеличивается после предварительной обработки при температуре стеклования. Резкий перегиб в области температуры стеклования был замечен [9] на кривой зависимости оптической плотности от температуры предварительного отжига для полос валентных колебаний C—H-связей в спектре сополимера монохлортрифтотрэтилена с винилиденфторидом. Заметные изменения интенсивности некоторых полос в области температур стеклования наблюдали при исследовании температурной зависимости в спектрах полистирола [4, 10, 11], поливинилхлорида [10], поливинилового спирта и сополимера винилхлорида с винилацетатом [11]. В работе [11] было предложено определять точку стеклования полимеров по перегибам на кривых температурной зависимости пропускания в максимуме некоторых полос в их спектрах. Нерегулярные изменения при 30, 50, 90 и 130°, наблюдавшиеся на кривых температурной зависимости ряда полос в спектрах политетрафторэтилена, были связаны со структурными переходами в этом полимере [12, 13]. Кроме того, при фазовом переходе при 19° в спектре политетрафторэтилена наблюдали [14] резкое увеличение полуширины полосы 516 см^{-1} . Антон [15] использовал ИК-спектроскопию для определения температур переходов и релаксационных явлений в полиэтилентерефталате, найлонах 66 и 610 и показал достаточно хорошее соответствие спектральных данных с данными, полученными с помощью других методов. Следует отметить, что температурную зависимость оптической плотности ряда полос в спектре полиэтилентерефталата-

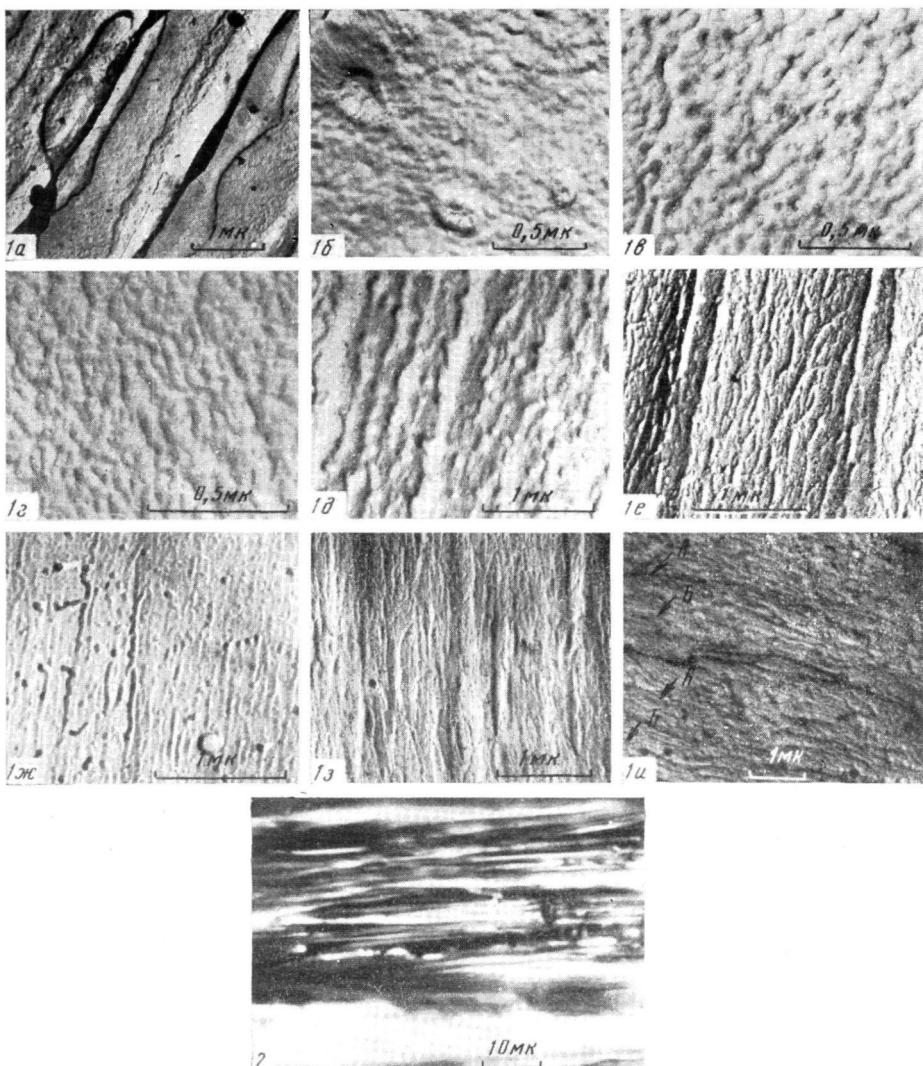


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплики ПЭТФ: а, б — скол неориентированного моноволокна; в — скол моноволокна, вытянутого в два ряда при 70°; г — то же, в три ряда при 100°; д — то же, в четыре ряда при 70°; е — то же, при 100°; ж — то же, в пять рядов при 70°; з — то же, при 100°; и — скол волокна, вытянутого приблизительно в три ряда при 0°, А — неориентированные участки; Б — микротяжи

Рис. 2. Вид скола ориентированного волокна в оптическом микроскопе

К статье О. А. Никитиной и др., к стр. 1514

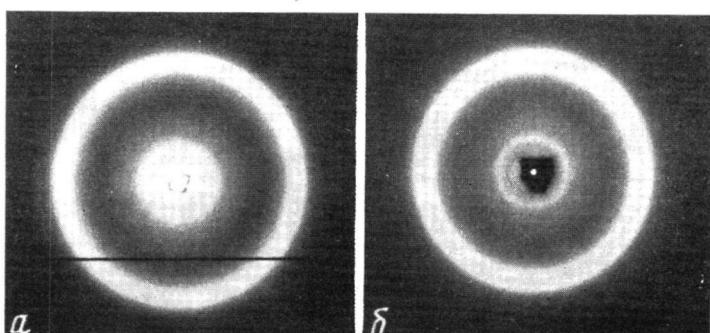


Рис. 5. Рентгенограммы пленки найлон-11, закаленной (а) и отожженной при 140° 48 час. (б)

та изучал Плиев [16] в более широком интервале температур, чем Антон. Построенные по данным Плиева кривые этой зависимости имеют тот же характер, что и кривые в работе Антона, но на них кроме максимумов в области температуры стекловидности полиэтилентерефталата имеются максимумы также в области температуры плавления этого полимера.

При исследовании ИК-спектров политрифтхлорэтилена в широком интервале температур нами было показано [17], что оптическая плотность полос поглощения линейно зависит от температуры, причем при температурах плавления, стеклования и хрупкости наблюдаются изломы на прямых, выражающих эту зависимость.

Из этого краткого обзора следует, что ИК-спектроскопия может быть использована как метод определения температур структурных переходов и релаксационных явлений в полимерах. В данной работе нами было проведено исследование температурной зависимости интенсивности и полуширины полос поглощения в спектрах полиамидов в области температур от -160° до температур плавления этих полимеров. Полиамиды весьма интересны с той точки зрения, что для них различными методами обнаружен целый спектр структурных переходов и релаксационных явлений. Однако вопрос о механизмах, ответственных за эти явления, далеко не ясен. Изучение их методом ИК-спектроскопии, по нашему мнению, даст возможность глубже понять природу этих явлений.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны шесть полиамидов аминокислотного ряда, синтезированные из соответствующих циклических амидов во ВНИИБ (табл. 1).

Определенные по температурной зависимости интенсивности полос $960-940 \text{ см}^{-1}$ в спектрах исследованных нейлонов интервалы плавления совпадают с данными работы [18] для нейлона-4 и с данными работы [19] для нейлонов 6, 7, 9 и 11. Нейлоны 4,

Таблица 1

Характеристика исследованных полиамидов

Наименование полиамида	Химическая формула мономерного звена	Температурный интервал плавления, $^{\circ}\text{C}$
1. Нейлон-4 (полипирролидон)	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{CO}$	220—240
2. Нейлон-6 (поликаапротамид)	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	196—216
3. Нейлон-7 (полиэнантамид)	$\text{NH}-(\text{CH})_6\text{CO}$	205—225
4. Нейлон-9 (полигонанамид)	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_8\text{CO}$	170—182
5. Нейлон-11 (полиундеканамид)	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}$	176—180
6. Нейлон-12	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}$	160—175

6 и 7 очищали переосаждением из растворов в муравьиной кислоте, а нейлоны 9, 11 и 12 — из растворов в трифтторуксусной кислоте. Олигомеры экстрагировали кипячением нейлонов в воде 5—6 час., после чего производили их сушку в вакууме при 100° в течение 10 час. Пленки толщиной 0,005, 0,02, 0,04 мм были получены для нейлонов 4, 6 и 7 испарением их растворов в муравьиной кислоте на стеклянной подложке в вакуумированном экскаваторе над P_2O_5 ; последнее было продиктовано необходимостью устранения нежелательного влияния влаги, которая способствует росту больших кристаллов, причем пленка получается мутной и хрупкой. Пленки нейлонов 9, 11 и 12 получали испарением растворов в трифтторуксусной кислоте. Остатки растворителя из пленок удаляли вакуумной сушкой при 100° , а в случае трифтторуксусной кислоты — предварительным кипячением в воде. Пленки нейлонов 4, 6, 7 и 9, полученные по этой методике, имели спектр, характерный для а-кристаллической

формы, а пленки найлонов 11 и 12 — для γ -кристаллической формы. Было установлено, что если отмытые от трифторуксусной кислоты еще влажные пленки этих найлонов отжечь в силиконовом масле при $130-140^\circ$, то происходит переход γ -формы в α -форму, если же такой отжиг проводить после вакуумной сушки, то подобного перехода не наблюдается.

«Закаливание» пленок проводили обычным методом резкого охлаждения расплава полимера. Спектры снимали на спектрометре УР-10 в области $400-1800$ и $2500-3600 \text{ см}^{-1}$ на четвертой программе.

При низкотемпературных исследованиях спектров пленки помещали в кювету, описанную в работе [20]. При охлаждении кюветы жидким азотом температура пленки была -160° . Повышение температуры образца осуществляли обдуванием теплоизолирующим стержнем струей азота или воздуха, нагретого до заданной температуры. Скорость повышения температуры составляла $2^\circ/\text{мин}$. Регистрацию температуры осуществляли термопарой медь-константан с абсолютной погрешностью $\pm 2^\circ$. Для исследования спектров от 30° до температур плавления полимеров пленки помещали в разборную кювету из КВГ постоянной толщины, которую зажимали в нагревателе. В этом случае температуру измеряли термопарой хромель-копель и регулировали с помощью потенциометра типа ПСР-1-04; точность регулирования температуры — $\pm 3^\circ$; погрешность расчета оптической плотности составляла $1,5\%$. Полуширины полос определяли с точностью $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$; интегральную интенсивность — весовым методом, а также измерением планиметром площади, заключенной между контуром полосы и базисной линией.

Поскольку нас интересовал прежде всего ход изменения интенсивности полос с изменением температуры, а не ее истинная величина, то отрицательные потоки при измерениях не учитывались.

Фазовое состояние исследуемых найлонов контролировали с помощью измерений рентгеновской дифракции. Рентгенограммы найлонов были получены в плоскокассетной камере при расстоянии образец-плёнка $30-40 \text{ мм}$ с использованием Cu K_α -излучения (никелевый фильтр).

Результаты и их обсуждение

Из сравнения спектров исследованных полiamидов, снятых при 85 и -160° (рис. 1), следует, что при понижении температуры происходит небольшое (от 4 до 15 см^{-1}) смещение полос поглощения. Так, максимумы полос в области 3300 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям групп

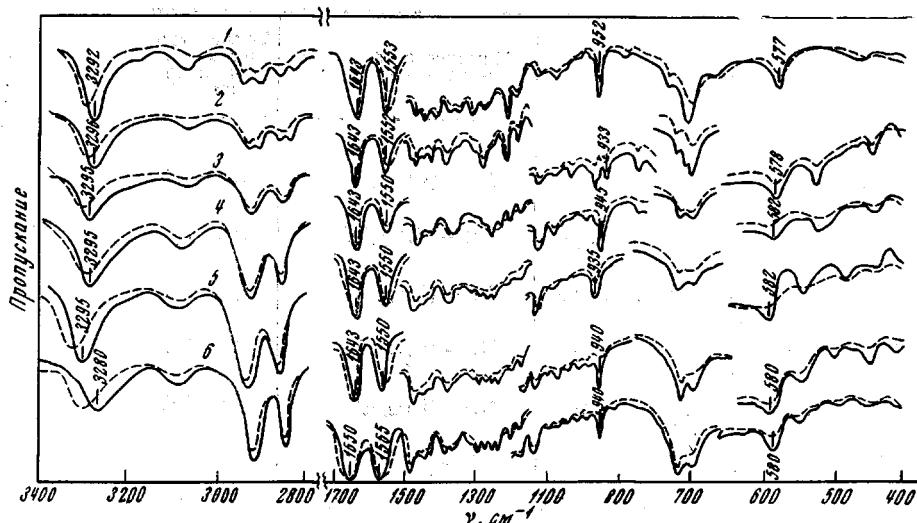


Рис. 1. ИК-спектры найлона-4 (1), найлона-6 (2), найлона-7 (3), найлона-9 (4), найлона-11 (5), найлона-12 (6) при -160 (сплошные линии) и 80° (пунктир)

NH , при понижении температуры в указанных пределах, смещаются на $10-15 \text{ см}^{-1}$, а максимумы полос амид-I* на $4-8 \text{ см}^{-1}$ в сторону более низких частот. Такой сдвиг этих полос свидетельствует об усилении во-

* И здесь, и в дальнейшем мы будем пользоваться отнесением полос, данным в работе [21].

дородной связи в амидных группах полимера при понижении температуры. Максимумы же полос, относящихся к валентным колебаниям СН, смещаются при указанном понижении температуры в ту же сторону всего на $1-7 \text{ см}^{-1}$.

Как показано в работе [22], в полиэтилене уменьшение частот валентных колебаний СН не превышает 2 см^{-1} при охлаждении этого полимера от 40 до 251° , и это уменьшение объясняется увеличением дисперсионных сил, действующих между цепями полиэтилена вследствие сжатия его при охлаждении. По-видимому, таким же образом следует объяснить уменьшение частот валентных колебаний СН в полиамидах при их охлаждении, причем большая величина сдвига этих частот в полиамидах по сравнению с полиэтиленом, вероятно, обусловлена более сильным сжатием цепей полимера за счет усиления водородных связей между ними. Это подтверждается тем, что наибольший сдвиг полос валентных колебаний СН наблюдается в спектре найлона-4, т. е. в полиамиде, где влияние водородных связей на остальную часть молекулы должно сказываться наиболее сильно.

Для некоторых полос в спектре найлонов при понижении температуры наблюдается смещение их максимумов к большим частотам, например для полосы амид-II, что можно объяснить также усилением водородных связей.

Понижение температуры ведет к уменьшению полуширины полос поглощения в спектрах найлонов, за исключением полосы $3060-3080 \text{ см}^{-1}$, которая расширяется при охлаждении. Отнесение этой полосы до сих пор остается спорным, поэтому сделать какие-либо предположения о причинах этого аномального поведения пока не представляется возможным. Оптическая плотность и интегральная интенсивность полос при понижении температуры, как правило, увеличиваются, но для различных полос эти параметры претерпевают неодинаковые изменения даже в спектре одного и того же найлона. Наиболее сильной температурной зависимости, как это видно из рис. 2, подвержены полосы, связанные с колебаниями амидных групп, причем в большинстве случаев интенсивность полос деформационных колебаний в большей степени зависит от температуры, чем интенсивность полос валентных колебаний, хотя это также зависит от формы колебания.

Следует отметить, что оптическая плотность полос амид-I и амид-II в спектрах всех исследованных найлонов очень слабо, но увеличивается при повышении температуры от -160 до 80° , а в спектре найлона-4 увеличивается и интегральная интенсивность этих полос. Неодинаковая температурная зависимость различных полос в спектре одного и того же полимера отмечалась и ранее [23, 24]. Было обнаружено, что интенсивность некоторых полос в спектре полиэтилена [25] и цис-полибутадиена [26] не уменьшается, а увеличивается при повышении температуры и это было объяснено с позиций существования различных поворотных изомеров в указанных полимерах. Однако увеличение интенсивности полос амид-I и амид-II в спектрах найлонов при повышении температуры нельзя объяснить таким образом, т. к. и та и другая полоса относится к основным колебаниям звена полиамида. Аномальная температурная зависимость, т. е. увеличение интенсивности с повышением температуры, была заме-

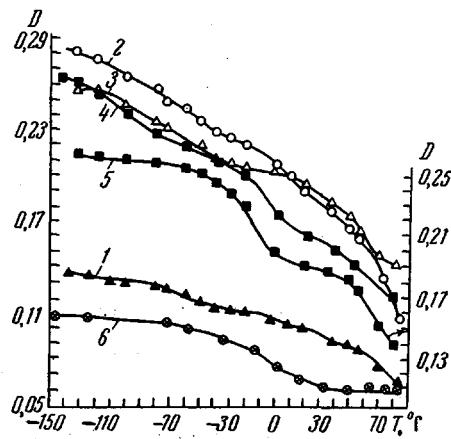


Рис. 2. Температурная зависимость оптической плотности D полос 440 (1), 535 (2), 933 (3), 964 (4), 1382 (5) и 2848 (6) см^{-1} в спектре найлона-6

чена для некоторых полос в спектрах низкомолекулярных соединений, находящихся в жидком или твердом состоянии, например для полосы 3040 см^{-1} валентных колебаний связи CH в спектре бензола [27], а также для полосы 1740 см^{-1} валентного колебания карбонильной группы в спект-

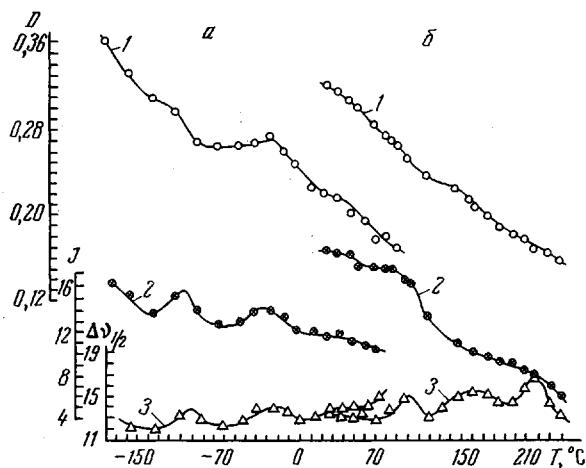


Рис. 3. Температурная зависимость оптической плотности D (1), интегральной интенсивности I (2) и полуширины $\Delta v_{1/2}$ (3) полосы 954 см^{-1} в спектре найлона-4: $a — d = 25 \text{ мк}$, $b — d = 35 \text{ мк}$

ре холестеринпропионата [28]. Причины такого аномального поведения еще не ясны.

Все три параметра полос поглощения — оптическая плотность, интегральная интенсивность и полуширина в спектрах найлонов изменяются с температурой не монотонно. Нарушения монотонности в виде изгибов или максимумов на кривых температурной зависимости этих параметров

Таблица 2
Температуры структурных переходов и релаксационных явлений в полиамидах

Интервал температур, °C	Интерпретация [29]	Метод определения *	Литература
-140—-100	γ-релаксация	ДММ ДЭП	[30] [31, 32]
-70—0	β-релаксация	ДММ ДЭП	[33] [31, 34, 35]
15—70	α-релаксация	ДТА, ИКС ДЭП ДММ	[15] [34] [30]
50—110	α'-релаксация	ЭТА, ИКС ДММ ДЭП	[15] [33] [36]
140—175	Кристаллический переход	Рентгеновский ЭТА, ИКС	[37] [15]
>180	Плавление	ДММ	[30]

* ДММ — динамико-механический метод; ДЭП — метод диэлектрических потерь, ЭТА — электротермический анализ.

наблюдаются в тех температурных областях, где с помощью других методов исследования были замечены релаксационные явления или переходы (табл. 2). Так на кривых температурной зависимости параметров полосы 952 см^{-1} в спектре нейлона-4 (рис. 3) релаксационным явлениям и переходам соответствуют максимумы и перегибы в области -100 , -30 , 40 , 100 , 60 и 23° . Между прочим, некоторые исследователи [38] считали, что низкотемпературный γ -релаксационный процесс может осуществляться только в тех полиамидах, в мономерных звеньях которых имеется больше четырех метиленовых групп. Наши данные подтверждают ту точку зрения [32], согласно которой γ -процесс осуществляется и при трех метиленовых группах, как в нейлоне-4.

Положение максимумов на кривых температурной зависимости оптической плотности, а также и других параметров одной и той же полосы меняется от нейлона к нейлону в некоторых пределах, что, очевидно, зависит от количества метиленовых групп в мономерном звене того или другого нейлона и от содержания адсорбированной в образце воды, которое в нашей работе не контролировалось.

Следует отметить, что рассматриваемые три параметра полос поглощения в спектре нейлонов в различной степени чувствительны к релаксационным явлениям. В спектрах нейлонов наиболее чувствительными параметрами является интегральная интенсивность и полуширина полос. Но для различных нейлонов, а также для различных полос в спектре одного и того же нейлона эта чувствительность проявляется не в одинаковой степени, что можно видеть из сравнения кривых температурной зависимости параметров полос 1642 и 952 см^{-1} (рис. 4) в спектре нейлона-4 в области от -160 до 80° . Для полосы 952 см^{-1} на этих кривых проявляются три максимума, соответствующие трем релаксациям в этой области, для полосы же 1642 см^{-1} наиболее четко проявляется лишь максимум у 40° на кривой температурной зависимости интегральной интенсивности этой полосы. По-видимому, это можно объяснить тем, что соответствующие различным полосам колебания групп атомов по разному участвуют в тех или иных релаксационных процессах.

Степень упорядоченности в полиамидах весьма заметно влияет на температурную зависимость параметров полос поглощения, что можно проследить на примере температурной зависимости оптической плотности полосы 940 см^{-1} в спектре нейлона-11 (рис. 4). Для закаленного из расплава образца эта зависимость (кривая 1, рис. 4) слабая. На рис. 5, а (см. вклейку к стр. 1452) представлена рентгенограмма закаленного образца. Наличие на ней двух колец: очень интенсивного первого и слабого второго (незаметного на репродукции) свидетельствует о том, что структура полимера может быть идентифицирована как мезоморфная с гексагональной упаковкой молекулярных цепей (γ -форма [2]). После хранения закаленного образца в течение 10 суток при комнатной температуре температурная зависимость полосы 940 см^{-1} в его спектре несколько усиливается

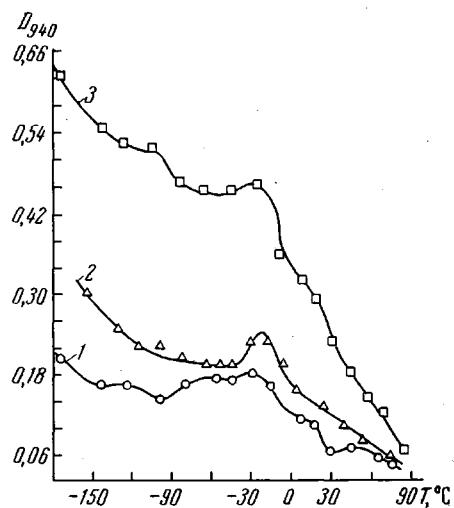


Рис. 4. Температурная зависимость оптической плотности полосы 940 см^{-1} в спектре нейлона-11 ($d = 55 \text{ мк}$) для закаленной пленки (1); для пленки после ее хранения при комнатной температуре 240 час. (2); для пленки после ее отжига при 140° 48 час. (3)

(кривая 2, рис. 4). Это свидетельствует о том, что релаксационные процессы, ведущие к некоторому упорядочению мезоморфной структуры полимера, протекают и при этой температуре. Такие процессы в аморфной части полимера с участием адсорбированных молекул воды были зафиксированы по диэлектрическим свойствам полиамидов [36]. В этой связи обращает на себя внимание усиление после хранения образца при комнатной температуре максимума при -30° , который относится к кооперативным движениям метиленовых групп, включая и амидные группы, с участием адсорбированных молекул воды в аморфной части [35] полимера. Отжиг закаленного образца при 145° в течение трех суток приводит к резкому увеличению температурной зависимости полосы 940 см^{-1} (кривая 3, рис. 4). Расчет рентгенограммы такого отожженного образца (рис. 5, б) показал наличие α -модификации. Наибольшая разница в интенсивности полосы 940 см^{-1} в спектрах закаленного и отожженного образцов наблюдается при низких температурах, а при 80° эта разница почти совсем сглаживается. Аналогичная картина наблюдается и на кривых температурной зависимости интегральной интенсивности этой полосы. Отжиг при 100° приводит к более заметному увеличению интенсивности полосы 940 см^{-1} в спектре найлона-11 при его охлаждении до низких температур, но только тогда, когда продолжительность отжига составляет около 1 часа. Интересно отметить, что даже при выдержке найлона при 50° в течение 10–12 час. наблюдается некоторое дополнительное увеличение интенсивности этой полосы при охлаждении по сравнению с тем увеличением, которое происходило до такого «отжига». Это свидетельствует о том, что уже при 50° идут процессы упорядочения в аморфной части полимера. Вывод о самопроизвольной кристаллизации волокон из поликаапролактана при 30 – 60° был сделан в работе [39] на основании рентгенографических исследований и измерений плотности. По нашему мнению, данные этой работы свидетельствуют об упорядочении аморфной части полимера, а не о процессе кристаллизации.

Возникает вопрос, как можно объяснить сложную температурную зависимость параметров полос поглощения в спектрах полимеров?

При исследовании температурной зависимости поглощения в ИК-спектрах низкомолекулярных соединений ранее было установлено, что за редким исключением интенсивности полос либо уменьшаются с ростом температуры, либо остаются неизменными [27], а полуширина их увеличивается [40], и зависимость эта в первом приближении линейна. Для конденсированной фазы экспериментальные факты свидетельствуют о том, что интенсивность инфракрасных полос, а также их полуширина сложным образом зависят от межмолекулярного взаимодействия. Усиление межмолекулярного взаимодействия типа водородной связи в найлонах при понижении температуры подтверждается обнаруженными нами соответствующими сдвигами полос И-связей в их спектрах. Это согласуется с замеченным увеличением интенсивности полос. Подобным же образом можно объяснить наблюдавшееся при закалке исследованных образцов найлонов уменьшение интенсивности полос в их спектрах уменьшением межмолекулярного взаимодействия в закаленном образце вследствие уменьшения упорядоченности полимерных цепей в нем.

По теории Овандера [41] межмолекулярное взаимодействие может оказывать существенное влияние на температурную зависимость ИК-поглощения за счет взаимодействия между внутримолекулярными и межмолекулярными колебаниями, причем предполагается, что частота внутримолекулярных колебаний гораздо больше, чем межмолекулярных. В случае полимера, по-видимому, низкочастотные скручивающие колебания цепи могут играть ту же роль, что и межмолекулярные колебания в низкомолекулярных кристаллах. Поэтому размораживание таких колебаний в определенном интервале температур должно вести к значительному изменению хода температурной зависимости интенсивности полос в спектре. Об изме-

нении интенсивности и ширины полос в спектрах при фазовых переходах в низкомолекулярных соединениях имеются очень скучные данные [42, 43] и из них нельзя вывести пока каких-либо закономерностей.

Исключительный интерес в этой связи представляет работа Львовой и Сущинского [28] об экстремальном температурном ходе интенсивностей при фазовых переходах в веществах, образующих жидкые кристаллы. Этот ход в жидкокристаллической области весьма похож на наблюдавший нами экстремальный ход температурной зависимости интенсивности полос поглощения в спектрах полиамидов. Как известно, релаксационные явления при так называемых γ - и β -переходах, а по мнению некоторых исследователей и при α -переходах, происходят в аморфной фазе полимера, т. е. в той части, структуру которой можно сравнить с жидким кристаллом. Размозгивание движения тех или иных участков цепи в областях, соответствующих α -, β - и γ -релаксациям при сохранении той же надмолекулярной структуры, вызывает сначала некоторое увеличение интенсивности, исбрасываются напряжения в дефектных местах полимера и это должно приводить к лучшему упорядочению полимерных цепей, а более высокий порядок в полимере ведет к увеличению интенсивности некоторых полос поглощения в его спектре, как это было показано выше. Но при дальнейшем повышении температуры решающую роль начинает играть ослабление межмолекулярного взаимодействия и это приводит к падению интенсивности. Однако для выяснения природы этого сложного явления необходимы дальнейшие исследования.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость оптической плотности, интегральной интенсивности и полуширины полос поглощения в ИК-спектрах шести полиамидов от -160° до их температур плавления.

2. Показано, что за редким исключением оптическая плотность и интегральная интенсивность полос увеличиваются при понижении температуры, а полуширина их уменьшается.

3. Степень упорядоченности в полиамидах существенно влияет на температурную зависимость указанных параметров полос поглощения.

4. Все три параметра полос поглощения изменяются с температурой не монотонно. Нарушения монотонности на кривых температурной зависимости этих параметров полос наблюдаются в тех температурных интервалах, где замечено осуществление релаксационных явлений и структурных переходов в полиамидах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Cobbs, R. L. Burton, J. Polymer Sci., **10**, 275, 1953.
2. I. Sandeman, A. Keller, J. Polymer Sci., **19**, 401, 1956.
3. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, **95**, 109, 1954.
4. Е. И. Покровский, Материалы 10-го Всесоюзного совещания по спектроскопии, г. Львов, Сборник, т. 1, 1957, стр. 416.
5. Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильинцева, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., **B9**, 85, 1967.
6. I. M. Martin, R. W. B. Johnson, N. J. Cannon, M. J. O'Neal, Analyt. Chem., **30**, 1005, 1958.
7. K. Fukawa, M. Matsui, S. Tokadaro, Kaguo Kagaku Zasshi, **66**, 878, 1963; Chem. Abstrs., **60**, 6945, 1964.
8. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физики, **27**, 1836, 1957.
9. J. P. Sibilia, A. R. Peterson, J. Polymer Sci., C8, 41, 1965.
10. K. Fukawa, Kaguo Kagaku Zasshi, **66**, 1605, 1963; Chem. Abstrs., **62**, 15540, 1964.
11. H. Alter, H. J. Hsiao, J. Polymer Sci., B6, 363, 1968.
12. W. C. Price, G. R. Wilkinson, Phys. Chem. Solids, **18**, 74, 1961.
13. J. Araki, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 953, 1967.
14. R. G. Brown, J. Chem. Phys., **40**, 2900, 1964.

15. A. Anton, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2117, 1968.
16. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, **169**, 626, 1966.
17. О. А. Никитина, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B10**, 458, 1968.
18. R. I. Fredericks, T. H. Doyne, R. S. Sprague, J. Polymer Sci., **B4**, 899, 1966.
19. Н. В. Михайлов, Т. И. Шейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибашева, Высокомолек. соед., **1**, 186, 1959.
20. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, **6**, 388, 1967.
21. Н. Агимото, J. Polymer Sci., **A2**, 2283, 1964.
22. N. F. Brockmeier, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2129, 1968.
23. R. A. Saunders, D. S. Smith, J. Appl. Phys., **20**, 953, 1949.
24. G. B. B. M. Sutherland, A. V. Jones, Disc. Faraday Soc., **9**, 281, 1950.
25. И. И. Новак, Ж. техн. физики, **24**, 19, 1954.
26. К. Б. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 5.
27. Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **25**, 58, 1968.
28. А. С. Львова, М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия, Сборник 2, 1963, стр. 266.
29. А. Вудворд, Дж. Сойер, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1968, стр. 329.
30. A. E. Woodward, J. A. Sauer, C. W. Deely, D. E. Kline, J. Colloid. Sci., **12**, 363, 1957.
31. W. Dahl, T. H. Müller, Z. Electrochem., **65**, 652, 1961.
32. K. D. Lawson, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., **32**, 2492, 1963.
33. K. H. Heers, Makromolek. Chem., **38**, 168, 1960.
34. R. H. Boyd, J. Chem. Phys., **30**, 1276, 1959.
35. M. N. Stein, R. G. Lautman, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., **32**, 2352, 1961.
36. A. J. Curtis, J. Res. Nat. Bur. Standards, **65A**, 185, 1961.
37. H. W. Starkweather, J. F. Whitney, D. R. Johnson, J. Polymer Sci., **A1**, 715, 1963.
38. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717, 1958.
39. G. Bodor, Z. Holly, A. Kollo, Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 43.
40. Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **24**, 1003, 1968.
41. Л. Н. Овандр, Оптика и спектроскопия, **11**, 129, 1961.
42. М. П. Лисица, В. И. Малинко, И. Н. Халимонова, Оптика и спектроскопия, **7**, 638, 1959.
43. П. А. Бажулин, Н. Г. Бакмадова, Вестник МГУ, серия III, 1964, № 1, 50.

**TRANSITION AND RELAXATION PHENOMENA
IN POLYMERS AS STUDIED BY INFRARED SPECTROSCOPY**

O. A. Nikitina, N. A. Slovokhotova, V. A. Kargin

Summary

Temperature dependence of optical density, integral intensity in half-width of the bands in the infrared spectra of six polyamides have been studied. The measurements of these dependences are a means of studies of relaxational phenomena and structural transitions in the polymers.