

УДК 535.34

## ВТОРИЧНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА: ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНФОРМАЦИОННЫХ ЗОНДОВ

*Д.И. Камалова, И.М. Колядко, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов*

### Аннотация

Методом конформационных зондов изучены вторичные релаксационные переходы и локальная динамика в полиакрилонитриле и поливинилхлориде. Определены эффективные размеры подвижных элементов свободного объема. Установлена связь фактора газоразделения кислорода и азота с подвижными элементами свободного объема в полиакрилонитриле, поливинилхлориде и ряде других стеклообразных полимеров.

**Ключевые слова:** вторичные релаксационные переходы, локальная динамика, свободный объем, ИК-спектроскопия, стеклообразные полимеры.

### Введение

Процессы разделения жидких и газовых смесей играют важную роль во многих отраслях промышленности и в защите окружающей среды. Наиболее универсальным методом разделения смесей является разделение с использованием полупроницаемых мембран. Сегодня мембранные процессы применяются достаточно широко, а область их применения постоянно расширяется, что объясняется высокой селективностью мембран, а также развитием синтеза и переработки полимеров. В далеко неполный перечень таких процессов можно включить производство пресной воды из морской, разделение кислорода и азота, метана и углекислого газа, извлечение водорода, разделение катионов, анионов и органических молекул, удаление ядовитого  $\text{H}_2\text{S}$  из природного газа, удаление  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  из дымовых газов, удаление токсических веществ из крови, концентрирование водных растворов, обезвоживание органических растворителей, извлечение крахмала и белков в пищевой промышленности, извлечение красителей в металлургии, извлечение ферментов, антибиотиков и жаропонижающих препаратов в фармакологии [1].

Принцип действия полимерных разделительных мембран основан на разности проницаемости рабочего слоя полимера по отношению к разделяемым компонентам исходной смеси веществ. Разделяемые смеси могут находиться в газообразном и жидком состояниях, а мембранные рабочие слои могут быть как твердыми, так и жидкими. В последнем случае жидкий разделительный слой располагают на твердой проницаемой подложке.

Большой интерес к мембранному разделению вызывает необходимость исследования внутренней структуры полимера, исследования динамических процессов, происходящих в макромолекулах, определения свободного объема полимера и распределения его по размерам (его наноструктуры). Изучение взаимосвязи структуры и свойств является ключевым моментом при создании новых материалов. Релаксационные свойства полимерных материалов определяют возможность их

практического использования, а природа и характер релаксационных процессов зависят от строения полимеров.

Одним из физических методов исследования стеклообразных полимеров является ИК-спектроскопический метод конформационных зондов [2], заключающийся в том, что в полимер вводится в качестве зонда небольшое количество низкомолекулярного конформационно-неоднородного соединения. По температурному изменению отношения интенсивностей конформационно-чувствительных ИК-полос поглощения зонда наблюдают замораживание конформационных равновесий молекул зондов. Замораживание конформационной подвижности молекул зондов, имеющих различные объёмы активации, обусловлено вторичными релаксационными переходами, происходящими в полимере при температуре ниже температуры стеклования [2]. Использование набора зондов с различными объёмами вращающихся фрагментов позволяет определить температурную зависимость размера подвижного элемента свободного объёма (подвижной «дырки») в стеклообразном полимере, что представляет большой интерес при изучении транспортных свойств разделительных мембран.

В данной работе методом конформационных зондов изучались релаксационные переходы и локальная динамика полиакрилонитрила  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$  (ПАН) и поливинилхлорида  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-)_n$  (ПВХ). Эти полимеры уже нашли широкое применение и в настоящее время используются при создании композитных материалов [3]. В ПАН и ПВХ отсутствуют крупные боковые заместители в основной цепи макромолекулы. Можно полагать, что вторичные релаксационные переходы в этих полимерах связаны с движениями одного или нескольких звеньев (фрагментов) основной цепи макромолекулы.

## 1. Экспериментальная часть

Исследовался порошкообразный ПАН фирмы Aldrich ( $M_{\text{ср}} = 150000$ ) и два вида волокон из ПАН. Исследовался также порошкообразный ПВХ производства ОАО «Саянскхимпласт», полученный радикальной полимеризацией винилхлорида суспензионным методом в водной среде.

В качестве зондов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Чистоту этих соединений проверяли по ИК-спектрам. Наблюдение за конформационным равновесием зондов в полимерах осуществляли по ИК-спектрам поглощения, которые регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Число сканов составило 64, расстояние между точками равнялось  $1\text{ см}^{-1}$ . Для изучения влияния температуры на конформационную динамику зонда в области  $300\text{--}100\text{ К}$  использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Температуру измеряли с точностью  $\pm 1\text{ К}$ . Выбор ИК-полос поглощения различных конформаций зондов, методика проведения эксперимента и обработки спектроскопической информации описаны в [2, 4].

Для получения плёнок ПАН (порошкообразного и в виде волокон) полимер растворяли в диметилсульфоксиде при  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный раствор наносили на стеклянные пластины. Плёнки высушивали при температуре  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ , затем отделяли от стекла и отмывали от остаточного растворителя в дистиллированной воде в течение нескольких суток. За концентрацией зонда и растворителя в плёнках наблюдали по ИК-спектрам.

Для регистрации спектров волокон ПАН на поверхности пластинки КВг плотно укладывали параллельно друг другу волокна ПАН и накрывали другой пластинкой КВг. Фоновая оптическая плотность полученной таким образом плёнки

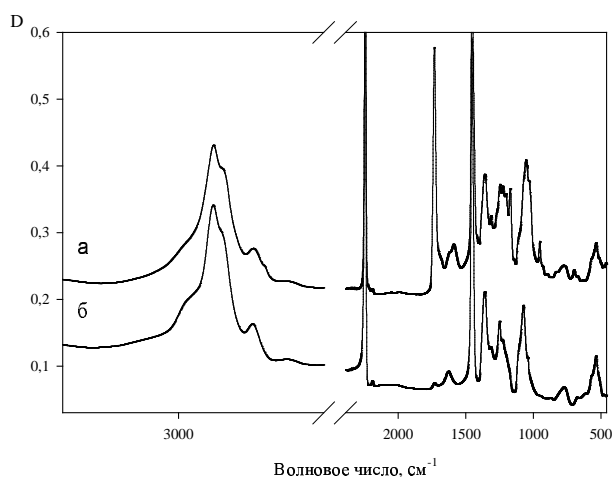


Рис. 1. ИК-спектры ПАН: *а* – плёнка из волокон, *б* – таблетка с КВг

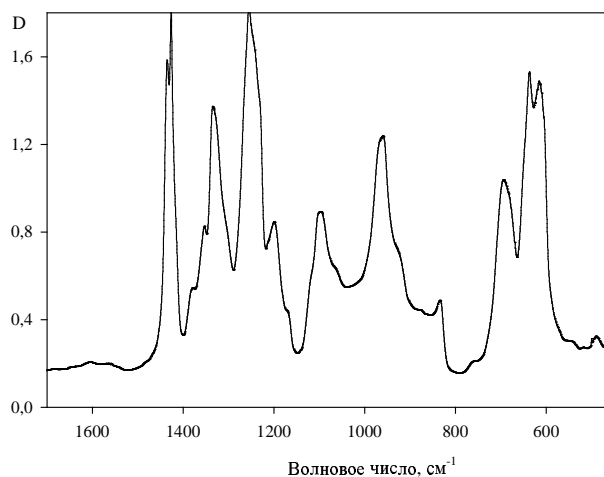
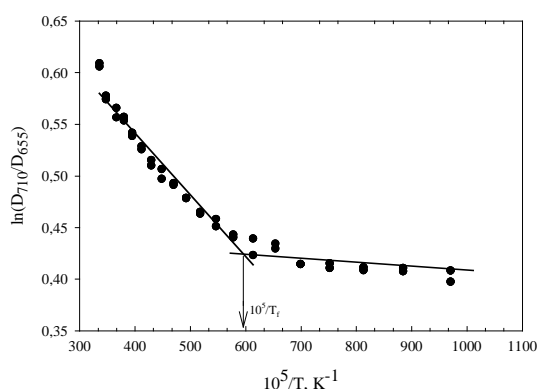
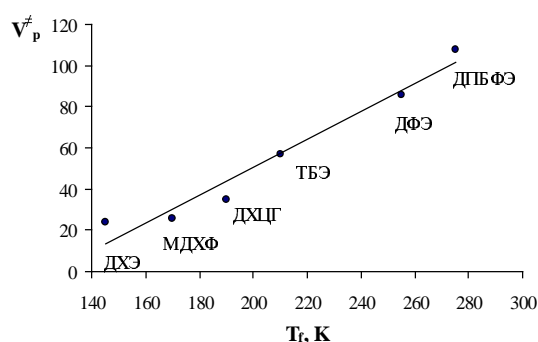


Рис. 2. ИК-спектр плёнки ПВХ

( $2 \times 2$  см) составляла приблизительно 1. Для регистрации ИК-спектров порошкообразных ПАН и ПВХ готовили таблетки полимеров с КВг. Полимерные пленки ПВХ получали описанным в [2] способом из раствора в тетрагидрофуране.

## 2. Результаты и обсуждение

ИК-спектры ПАН приведены на рис. 1. Спектры двух образцов волокон близки друг к другу, и в них наблюдаются полосы диметилформаида, который используется при изготовлении волокон, например, полоса  $1733 \text{ см}^{-1}$ . Спектры волокон и плёнок из них аналогичны. На рис. 2 представлен ИК-спектр плёнки ПВХ. Спектр ПВХ в таблетке с КВг аналогичен спектру плёнки ПВХ. Упорядоченные области полимера количественно характеризуются степенью кристалличности. Однако правильнее говорить о степени упорядоченности вещества по отношению к выбранному методу исследования и ограничить понятие кристалличности теми случаями, когда кристаллическую фазу можно однозначно идентифицировать. В ИК-спектроскопии это не всегда удаётся. Полосы, интенсивность которых возрастает


 Рис. 3. Зависимость  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$  для зонда ДХЭ в ПАН

 Рис. 4. Корреляция между  $T_f$  и  $V_p^\#$  для различных зондов в ПВХ

с повышением степени упорядоченности, называют полосами кристалличности, а полосы, интенсивность которых при этом снижается, – полосами аморфности [5].

В спектрах порошкообразного ПАН (таблетка с КВг и плёнка из волокон) наблюдается полоса упорядоченности  $778 \text{ см}^{-1}$ , которая свидетельствует о наличии областей кристалличности [5]. В спектрах ПВХ присутствуют полосы упорядоченности  $638$  и  $1426 \text{ см}^{-1}$  [5, 6].

Были исследованы температурные зависимости конформационных равновесий молекул зондов в плёнках ПВХ и ПАН, приготовленных из порошкообразных образцов полимеров. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$  для ДХЭ (зонд) в ПАН.  $D_{\text{транс}}$  и  $D_{\text{гош}}$  – оптические плотности ИК-полос поглощения транс- и гош-конформаций ДХЭ. По этим зависимостям определены температуры замораживания конформационных равновесий зондов ( $T_f$ ), которые приведены в табл. 1. Здесь приведены также полученные ранее в [7] величины  $T_f$  для зондов 1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ), 1,2-трансдихлорциклогексан (ДХЦГ) и метоксидихлорфосфиноксид (МДХФ) в ПВХ. Для анализа релаксационных переходов в полимерах температуры  $T_f$  можно соотнести с активационными объёмами  $V_p^\#$  зондов [2]. Величина  $V_p^\#$  характеризует минимальный объём, требуемый для конформационного перехода соответствующего зонда в полимере. Величины  $V_p^\#$  приведены в табл. 1. На рис. 4 представлена корреляция между  $T_f$  и  $V_p^\#$ .

При температурах ниже температуры стеклования  $T_g$  свободный объём является суммой свободного объёма, связанного с тепловой подвижностью фраг-

Табл. 1  
 Температуры замораживания  $T_f$  (К) конформационных переходов зондов в полимерах ПВХ и ПАН

Зонд	$V_p^\neq, \text{Å}^3$	$T_f, \text{К}$	
		ПВХ	ПАН
ДХЭ	24	$145 \pm 15$	$165 \pm 15$
МДХФ	26	$170 \pm 5$	–
ДХЦГ	35	$190 \pm 15$	–
ТВЭ	57	$210 \pm 15$	$175 \pm 25$
ДФЭ	86	$255 \pm 15$	$160 \pm 15$
ДПБФЭ	108	$275 \pm 10$	–

ментов полимерных цепей, и свободного объёма, обусловленного неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы. Первая составляющая свободного объёма формируется из объёмов подвижных «дырок», вторая – из объёмов неподвижных. Размер неподвижной «дырки» меняется (пульсирует), так как он складывается из неизменной части, обусловленной неравновесностью структуры, и переменной части, связанной с подвижными «дырками». Подвижные «дырки» формируются благодаря локальной подвижности различных фрагментов полимерных цепей. Размеры подвижных «дырок» определяются размерами подвижных фрагментов полимерных цепей.

Наблюдая за внутренним вращением внедрённого в полимер зонда и его конформационным равновесием, зависящим от температуры, можно судить об изменениях, происходящих в наноструктуре данного полимера. Замораживание конформационной подвижности зонда в полимере свидетельствует о том, что величина пульсации полости, в которой находится зонд, становится недостаточной для внутреннего вращения зонда, то есть размер подвижной «дырки» становится меньше  $V_p^\neq$ . Можно говорить, что это обусловлено замораживанием локальной подвижности соответствующих фрагментов полимерной цепи, формирующих подвижный свободный объём. Иными словами, подвижные «дырки» определённого размера превращаются в неподвижные. Таким образом, величина  $V_p^\neq$  характеризует эффективный размер подвижного элемента свободного объёма.

ПАН является частично кристаллическим полимером. Он имеет аморфную и паракристаллическую фазу, что усложняет интерпретацию полученных результатов. В [8] изучались релаксационные переходы в ПАН:  $\alpha$ - и  $\alpha_k$ -релаксация наблюдается в области  $150^\circ\text{C}$ ,  $\beta_k$ -релаксация обнаружена при  $100^\circ\text{C}$ , а в области температур от  $25^\circ\text{C}$  до  $-150^\circ\text{C}$  находится широкая область  $\gamma$ -релаксации. Области кристалличности в ПАН хорошо исследованы [9-11], высказано предположение, что на конформацию цепи макромолекулы в кристаллической фазе влияют тактические свойства цепи. Плоская конформация зигзага образуется синдиотактическими или короткими изотактическими участками цепи, а спиралевидная конформация – атактическими участками цепи. Ширина области  $\gamma$ -релаксации связана, по-видимому, с локальным движением в конформационно-беспорядочных участках цепи макромолекулы.

Так как объём  $V_p^\neq$  подвижного фрагмента молекулы зонда известен, можно определить размер фрагмента, участвующего в релаксации при  $T_f$ . Поскольку в ПАН конформационные превращения всех трёх зондов (ДХЭ, ТВЭ и ДФЭ) заморозились при одной температуре ( $\approx 165 \text{ К}$ ), можно сделать предположение, что ван-дер-ваальсов объём подвижной микрополости будет не меньшим, чем объём  $V_p^\neq$  для самого большого зонда, то есть ДФЭ (табл. 1). Используя

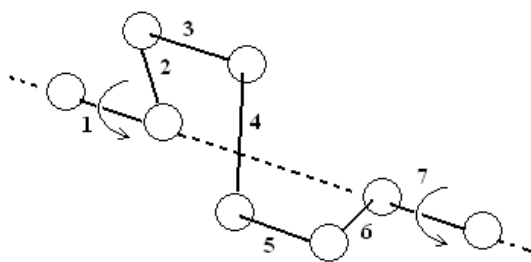


Рис. 5. Молекулярный механизм движения алифатических атомов углерода типа «коленчатый вал»

метод инкрементов, описанный в [12], можно подобрать фрагмент макромолекулы с объемом, близким объему  $V_p^\neq$  для ДФЭ. Таким фрагментом является  $-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-$ . Следует отметить, что с повышением температуры возможно размораживание больших по объему фрагментов.

Механизм молекулярного движения данного фрагмента можно описать с помощью движения типа «коленчатый вал» (рис. 5), предложенного Шатцки для описания  $\gamma$ -релаксации ниже температуры стеклования в полимерах, содержащих линейную последовательность метиленовых групп [13]. Механизм представляет собой одновременное вращение относительно двух связей элемента полимерной цепи таким образом, что находящиеся в этом элементе цепи атомы углерода движутся как коленчатый вал. Существенным для этого механизма является то, что связи 1 и 7 коллинеарны. Остальные части цепей или боковых групп при этом могут оставаться замороженными, и движение осуществляется только в относительно малом объеме. Элемент цепи, осуществляющий вращение, может содержать разное количество атомов углерода (более 3-х). Описанный механизм возможен лишь в аморфных областях полимеров.

ПВХ также является частично кристаллическим полимером. Как видно из табл. 1, конформационная подвижность разных зондов прекращается при разных температурах. Это указывает на наличие в ПВХ нескольких вторичных релаксационных переходов. В [14, 15] методом люминесцентных зондов в ПВХ обнаружены релаксационные переходы при температурах 193, 213 и 233 К. Как видно из табл. 1, температуры этих переходов близки к значениям  $T_f$  для конформационных зондов ДХЦГ, ТВЭ и ДФЭ в ПВХ.

Сравнивая ван-дер-ваальсовы объемы конформационно-подвижных частей зондов с объемами различных фрагментов макромолекулы ПВХ, можно выделить фрагменты, локальная подвижность которых замораживается при определенном вторичном релаксационном переходе (табл. 2). Например, релаксационный переход в области температур 145–170 К следует отнести к замораживанию подвижности фрагмента  $-\text{CClH}-$ , а переход при 190–210 К связан с движением типа «коленчатый вал» фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ , и наконец, при температуре  $275 \pm 10$  К возможно замораживание подвижности фрагмента из двух мономерных звеньев полимерной цепи.

По данным табл. 1 уравнение корреляции, связывающее эффективные размеры подвижных элементов свободного объема с температурой, для ПВХ имеет вид:

$$V_{\text{эфф}} = 0.68 T - 84.$$

Оно позволяет определить объем подвижной «дырки» в ПВХ при температуре 300 К, который равен  $120 \text{ \AA}^3$ .

Табл. 2

Температуры релаксационных переходов в ПВХ ( $T_g = 343$  К)

$T_{\text{рел.}}$ , К	Отнесение к подвижности групп полимера
145–170	–ССН–
190–210	–CH <sub>2</sub> –CHCl–CH <sub>2</sub> – и –CHCl–CH <sub>2</sub> –CHCl–
255–285	(–CH <sub>2</sub> –CHCl–) <sub>2</sub>

Табл. 3

Характеристики эффективных элементов свободного объёма в полимерах, проницаемость по отношению к кислороду и фактор разделения кислорода и азота при температуре 300 К

№	Полимер	$T_g$ , К	$V_{\text{эфф}}$ , Å <sup>3</sup>	$\lg P(\text{O}_2)$	$P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$
1	ПВА	303	138*	–0.75	7.8
2	ПВХ	343	120	–1.03	8.7
3	ПС	373	103	0.08	5.7
4	ПММА	380	93	–1.04	8.7
5	ПАН	393	170	1.92	2.9
6	ПВТМС	423	175	1.64	3.2
7	ПЭИ-1	478	136	–0.002	5.9
8	ПЭИ-5	493	221	7.65	0.3
9	ПЭИ-3	548	162	0.25	5.4
10	ПТМСП	553	189	3.89	1.4

\* При температуре, равной 283 К.

Для оценки объёма подвижных дырок в ПАН использовано уравнение корреляции, составленное по экспериментальным данным, полученным методом конформационных зондов для изученных нами ранее стеклообразных полимеров:

$$V_{\text{эфф}} = 0.87T - 133.$$

Эта корреляция отражает средний угловой коэффициент прямолинейных зависимостей между  $V_{\text{эфф}}$  и  $T$ , полученных при изучении отдельных полимеров. С его помощью можно оценить для любой температуры эффективный объём подвижной микрополости в полимере в том случае, когда по методу конформационных зондов определена только одна температура замораживания конформационного перехода для одного зонда или когда для какого-либо полимера получены две или три приблизительно одинаковые температуры  $T_f$ . Поскольку для ПАН конформационные превращения всех трёх зондов (ДХЭ, ТВЭ и ДФЭ) заморозились приблизительно при одной температуре ( $\approx 165$  К), прямая с угловым коэффициентом 0.87, проведённая через точку с координатами  $T_f = 165$  К и  $V_p^{\neq} = 55.5$  Å<sup>3</sup>, даёт для температуры 300 К объём подвижной микрополости в ПАН, равный 170 Å<sup>3</sup>.

Табл. 3 содержит экспериментальные данные, полученные разными авторами по проницаемости кислорода через ряд полимеров (логарифмирование данных, как принято в таких случаях, проведено в связи с широким диапазоном изменения коэффициентов проницаемости полимерных материалов).

В [16] представлены результаты статистического анализа экспериментальных данных по газопроницаемости 400 полимеров и на основе этого анализа даны корреляционные уравнения для расчёта проницаемости метана по отношению к некоторым другим газам вне зависимости от рамок определённых классов гомополимеров. Например, если имеются данные по проницаемости по отношению к кислороду (как в нашем случае), то коэффициент проницаемости по отношению к

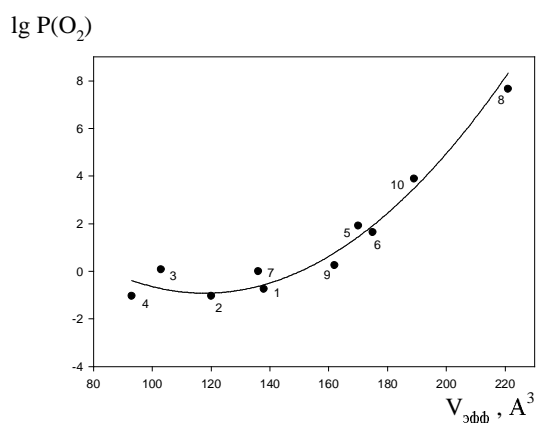


Рис. 6. Связь проницаемости по кислороду с эффективным размером подвижных элементов свободного объема полимеров: 1 – поливинилацетат (ПВА), 2 – поливинилхлорид (ПВХ), 3 – полистирол (ПС), 4 – полиметилметакрилат (ПММА), 5 – полиакрилонитрил (ПАН), 6 – поливинилтриметилсилан (ПВТМС), 7 – полиэфиримид (ПЭИ-1), 8 – полиэфиримид (ПЭИ-5), 9 – полиэфиримид (ПЭИ-3), 10 – политриметилсилилпропин (ПТМСП)

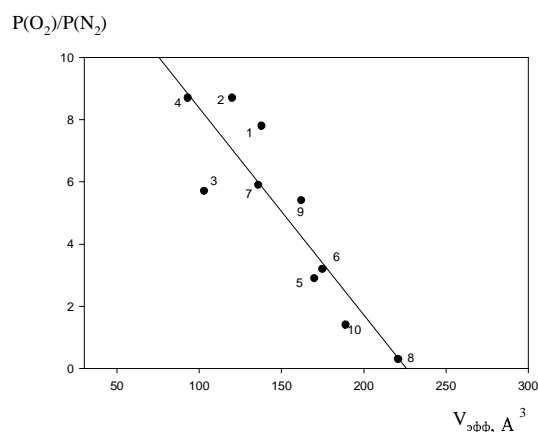


Рис. 7. Связь селективности проницаемости кислорода и азота с эффективным объёмом подвижных «дырок» в полимерах

метану как функцию проницаемости по кислороду можно рассчитать по линейному уравнению

$$\lg P(CH_4) = -0.899 + 1.329 \lg P(O_2).$$

Для расчёта коэффициента проницаемости по отношению к азоту через проницаемость по отношению к метану применяют следующее «переходное» уравнение:

$$\lg P(CH_4) = 0.0147 + 1.145 \lg P(N_2).$$

Последние два уравнения позволяют рассчитать фактор разделения кислорода и азота в полимерном слое как функцию проницаемости по отношению к кислороду по формуле

$$\lg [P(O_2)/P(N_2)] = 0.772 - 0.161 \lg P(O_2).$$



На рис. 6 и 7 представлены зависимость коэффициентов проницаемости по отношению к кислороду от эффективного объема подвижных «дырок» изученных полимеров и связь фактора разделения кислорода и азота с помощью этих полимеров с объемом подвижных «дырок». Наблюдается вполне закономерное уменьшение селективности проницаемости по мере увеличения размеров подвижных «дырок» в полимерах.

На гибкость полимерных цепей, от которой зависит формирование подвижных «дырок», влияет также частичная кристалличность полимерной матрицы, что, видимо, повлияло на заметное отступление фактора разделения полимеров ПС, ПВХ от прямой корреляционной зависимости фактора разделения кислорода и азота от эффективного объема подвижных «дырок». Кроме того, поскольку фактор разделения равен отношению коэффициентов проницаемости разделяемых газов, а коэффициент проницаемости определяется не только диффузией, но и растворимостью диффундирующих молекул, то вполне объяснимы возможные отступления от прямой для некоторых полимеров.

Так как замораживание конформационной подвижности молекул зондов отражает вторичные релаксационные процессы, а наноструктура свободного объема полимера определяется локальной подвижностью макромолекулы, то метод конформационных зондов связывает эффективность функционирования полимерных разделительных мембран с локальной подвижностью полимерных матриц, то есть с подвижностью конкретных кинетических единиц полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2965.2008.2).

### Summary

*D.I. Kamalova, I.M. Kolyadko, A.B. Remizov, M.Kh. Salakhov.* Secondary Relaxation Transitions and Permeability of Polymers with Non-Branched Main Chain: IR-spectroscopic Method of Conformational Probes.

The secondary relaxation transitions and local dynamics in poly(acrylonitrile) and poly(vinylchloride) have been studied by conformational probes method. The effective sizes of mobile free volume entities have been determined. The correlation of the gas separation factor of oxygen and nitrogen with the mobile free volume entities in poly(acrylonitrile), poly(vinylchloride) and some other glassy polymers has been established.

**Key words:** secondary relaxation transitions, local dynamics, free volume, IR-spectroscopy, glassy polymers.

### Литература

1. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. *Ремизов А.Б., Камалова Д.И.* Замораживание конформационной подвижности малых молекул (зондов) в стеклообразных полимерах и вторичные релаксационные переходы // *Высокомолек. соед.* – 2007. – Т. 49А. – С. 779–785.
3. *Chae H.G., Minus M.L., Kumar S.* Oriented and exfoliated single wall carbon nanotubes in polyacrylonitrile // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 3494–3504.
4. *Remizov A.B., Kamalova D.I., Stolov A.A.* Determination of the free volume and mobility of polymer chains in high-permeable glassy polymers by the conformational probe method // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2005. – V. 79, Suppl. 1. – P. S76–S80.
5. *Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта.* – М.: Химия, 1972. – 472 с.

6. Sun Q., Zhou D., Wang X., Xue G. Crystallization and relaxation behavior of partially disentangled poly(vinyl chloride) prepared from large molecule solvent dioctyl phthalate // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – P. 7089–7092.
7. Kamalova D.I., Remizov A.B., Salakhov M.Kh. Study of secondary relaxation transitions in glassy polymers by FTIR spectroscopic method of conformational probes // *Asian J. Spectr.* – 2007. – V. 11. – P. 95–104.
8. Sawai D., Kanamoto T., Yamazaki H., Hisatani K. Dynamic mechanical relaxations in poly(acrylonitrile) with different stereoregularities // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – P. 2839–2846.
9. Liu X.D., Ruland W. X-ray studies on the structure of polyacrylonitrile fibers // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – P. 3030–3036.
10. Rizzo P., Auremma F., Guerra G., Petraccone V., Corradini P. Conformational disorder in the pseudo-hexagonal form of atactic polyacrylonitrile // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – P. 8852–8861.
11. Kaji H., Schmid-Rohr K. Conformation and dynamics of atactic poly(acrylonitrile). 2. Torsion angle distributions in meso dyads from two-dimensional solid-state double-quantum  $^{13}\text{C}$  NMR // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – P. 7382–7391.
12. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
13. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
14. Teyssedre G., Reinecke H., Corrales T., Navarro R., Tiemblo P. Secondary relaxations in PVC as studied by phosphorescence decay of grafted luminescent probes // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 10820–10828.
15. Teyssedre G., Reinecke H., Corrales T., Navarro R., Tiemblo P. Study of secondary relaxations in poly(vinyl chloride) by phosphorescence decay. Effect of chemical structure and the concentration of luminescent probes // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2007. – V. 187. – P. 222–232.
16. Болдырев О.Б., Тепляков В.В. Прогнозирование газопроницаемости полимерных мембранных материалов с использованием улучшенного эмпирико-статистического метода // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тр. – Уфа, 2006. – Вып. 13, Ч. 1. – С. 131–135.

Поступила в редакцию  
11.02.08

---

**Камалова Дина Илевна** – доктор физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

E-mail: [dina.kamalova@ksu.ru](mailto:dina.kamalova@ksu.ru)

**Колядко Ирина Михайловна** – аспирант Казанского государственного технологического университета.

**Ремизов Александр Борисович** – доктор химических наук, профессор Казанского государственного технологического университета.

**Салахов Мякзюм Халимуллович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, ректор Казанского государственного университета.