

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ \*)***А. Эллиот*

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние десять лет значительно возросло число работ по применению инфракрасной спектроскопии для изучения физической структуры и химического строения высоких полимеров. При этом большое число исследований в этой области (по разным причинам не опубликованных в научных журналах) связано с детектированием и измерением примесей и веществ, специально добавляемых к полимерам, например пластификаторов и антиокислителей. Нам кажется возможным исключить эти работы из рассмотрения в настоящей статье и ограничиться лишь обсуждением спектров самих полимеров. Более того, мы нашли целесообразным в разделах, посвященных спектрам отдельных полимеров, рассмотреть только несколько наиболее интересных и важных работ. Для удобства отдельно от ссылок на работы, цитируемые в тексте, дана библиография с названиями статей.

## II. СПЕЦИАЛЬНАЯ ТЕХНИКА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛИМЕРОВ

## А. Спектрометры

Призмные спектрометры, детекторы и вспомогательная аппаратура обычного типа, используемые в настоящее время для целей анализа, имеют разрешающую способность и чувствительность, достаточные для спектральных исследований большинства полимеров. Полосы поглощения твердых полимеров, как правило, достаточно широки, и высокого разрешения по этому не требуется. Не всегда необходим и прибор с высокой дисперсией, так как он неудобен при использовании широких щелей, когда нужно получить достаточную интенсивность при работе с тонкими образцами (например, волокнами), изображение которых надо проектировать на щель. В основном вполне удобен однолучевой прибор с оптикой из фторида лития для области  $3 \mu$  и хлорида натрия для более длинноволновой области. Вместо фторида лития до области  $2850 \text{ см}^{-1}$  может быть использован плавленый кварц. Если имеется двухлучевой прибор обычного типа, необходимо работать с образцами, размеры которых достаточны для того, чтобы охватить все сечение луча. Однако часто бывает трудно приготовить тонкие полимерные пленки с достаточно однородными используемыми поверхностями. Поэтому в спектроскопии полимеров находят большое применение одно-

\*) A. Elliot, The Infra-red Spectra of Polymers, Advances in Spectroscopy 1, 214 (1959). Перевод Т. Н. Болотниковой.

лучевые приборы, при работе с которыми можно использовать увеличенное изображение образца. Некоторые специальные приспособления, позволяющие использовать двухлучевые приборы для исследования малых образцов полимеров, будут рассмотрены ниже.

## Б. Приготовление образцов

1. Не ориентированные образцы. Чаще всего образцы твердых полимеров требуются в виде тонких однородных пленок. Толщина пленок варьируется в значительных пределах, но для получения основных полос необходима толщина порядка нескольких микрон. Чем больших размеров требуются образцы, тем труднее их получать однородными по толщине. Влияние неоднородности толщины на сильные полосы сказывается в уширении полос, иногда даже со «сглаживанием» пика. Многие трудности могут быть обойдены, если при исследовании малых образцов использовать устройство для оптического увеличения, описанное в гл. II, п. В.

Если имеются соответствующие растворители, полимерные пленки могут быть получены высушиванием слоя раствора, налитого на гладкую горизонтальную подложку. Пленку можно отделить от подложки либо лезвием бритвы, либо (если полимер нерастворим в воде) при погружении в воду или насыщенный пар. Подложку надо выбирать так, чтобы полимерная пленка легко отделялась от нее. В крайнем случае подложку, подобную стеклянной, можно покрыть тонкой пленкой, например, растворимой в воде желатины, которая не взаимодействует с растворителем полимера. Было обнаружено, что некоторые растворы полимеров при высыхании дают пленки, значительно более тонкие по краям, чем в середине. Это вызвано либо влиянием неоднородности концентрации, либо влиянием температуры на поверхностное натяжение. В таких случаях удобно получать пленки нужной толщины при различных концентрациях раствора, добиваясь уменьшения времени, в течение которого проявляются эти эффекты. Для приготовления малых пленок, необходимых для работы с микроспектрометром, можно поместить пленку на кусок прозрачного в инфракрасной области материала, на котором пленка и остается в процессе измерения. Этот метод удобен в том отношении, что не слишком тонкая основа будет препятствовать появлению интерференционных полос в спектре исследуемого соединения, прозрачного в инфракрасной области.

Полимеры, которые нельзя получить из раствора, но имеющие точку плавления или текучести, можно нагреть между двумя стеклянными пластинками. Пластинки сжимаются до получения пленки нужной толщины, затем пленка снимается.

Если полимер берется в виде мелкого порошка, то можно воспользоваться техникой прессованных дисков. При этом небольшое количество полимера смешивается с много большим количеством тщательно приготовленного порошка бромистого калия и подвергается давлению порядка  $1,6 \text{ т/см}^2$  в соответствующем штампе. Так как применение высокого давления может изменять физические условия, в которых содержатся полимеры, и вызвать появление полиаморфных форм, необходимо принять меры, чтобы такой эффект мог быть своевременно обнаружен.

2. Ориентированные образцы. Обычным методом ориентации длинноцепочечных полимеров является механическая обработка — полное раскатывание или вытяжка. Условия, при которых осуществляются эти операции, сильно влияют на степень ориентации, кристалличность и другие физические свойства полимеров; поэтому невозможно дать какие-то общие правила. Важными факторами являются температура,

влажность и количество присутствующего в полимере растворителя, или пластификатора.

Чтобы наблюдать основные полосы в спектрах тонких образцов, для ориентации полимеров часто используют ювелирный прокатный станок. Очень тонкие пленки лучше всего готовить поливкой раствора на хлористое серебро или помещением между двумя кусками хлористого серебра и раскатыванием полимера, и подложки. При этом отделять подложку, конечно, не нужно. Если не может быть использовано хлористое серебро, можно иногда применять металлические подложки из свинца или кадмия. Следует отметить, что раскатывание часто приводит к двойной ориентации полимеров, особенно тех, которые имеют пластинчатую структуру, как, например, нейлон<sup>1</sup>.

Полимеры в форме волокон (фибрилл) часто могут быть более ориентированы, чем полимеры в форме полос или пленок, что, возможно, связано с отсутствием разрезанных или разорванных краев; полимеры в виде волокон не очень пригодны для инфракрасной спектроскопии. Тем не менее технологическая важность волокон столь велика, что они исследуются таким способом, несмотря на то, что результаты оказываются менее точными, чем в случае пленок. Если коэффициент поглощения не слишком велик, можно получить спектры одиночных волокон на микро-спектрометре. Однако для обнаружения полос сильного поглощения (например, амидных полос в протеинах и других волокнах) при работе с современными приборами требуемые толщины образца оказываются слишком большими. В таких случаях использовались сетки из тонких волокон (Холлидей<sup>2</sup>). Если волокна достаточно толсты, можно сделать на них продольные разрезы с помощью микротомы<sup>3</sup>. Очень удобно исследовать волокна в области обертонов, когда обычно требуются образцы толщиной в несколько десятых миллиметра, и использовать связки волокон. Их можно выращивать в длинных стеклянных капиллярах (Малкольм<sup>4</sup>), добиваясь плотной упаковки (при этом она автоматически получается параллельной). Капилляры заполняются затем иммерсионной жидкостью, чтобы уменьшить потери при рассеянии. При большом числе мелких фибрилл эти потери велики, и бывает желательно подобрать жидкость с показателем преломления, близким к показателю преломления волокон. Для этого можно использовать смесь из четыреххлористого углерода и сероуглерода. Для связок с небольшим числом волокон обычно бывает достаточно применять гексахлорбутадиен, который значительно снижает потери от рассеяния. Будучи менее летуч, он более удобен, чем другие жидкости. Ошибки при исследованиях волокон были недавно рассмотрены Фрейзером<sup>110</sup>.

## В. Осветители и микроскопы для работы с малыми образцами и волокнами

1. Системы оптического увеличения. Если размеры образца меньше ширины щели спектрометра, для получения изображения образца на щели необходимо, очевидно, использовать оптическую систему. Если можно использовать систему, апертура которой позволяет заполнить светом коллиматор спектрометра, то все потери будут сводиться к потерям при отражении и поглощении в дополнительной оптической системе и не будут непосредственно связаны с увеличением. Однако по причинам, изложенным ниже, если увеличение превышает десятикратное, коллиматоры обычно используемых спектрометров не могут быть заполнены полностью. Поэтому почти все приборы имеют некоторую затемненную центральную область и при увеличении пропускается иногда только

треть энергии. Из-за отсутствия подходящих материалов для ахроматических преломляющих систем в инфракрасной области все внимание концентрировалось на отражающих микроскопических объективах. В 1949 г. было впервые сообщено о соединении инфракрасного спектрометра с одним из отражательных микроскопов Берна (Барер, Коул, Томпсон<sup>5</sup>). Этот микроскоп является превосходным инструментом, имеющим в объективе как асферическую, так и сферическую поверхности отражения. Первоначально он был сконструирован для работ в видимой и ультрафиолетовой областях<sup>6</sup>. Барер, Коул и Томпсон показали, что комбинация микроскопа и спектрометра дает возможность получить спектры малых кристаллов и волокон, хотя для компенсации потери энергии в микроскопе требуется расширение щели, что приводит к некоторому уменьшению разрешения. В последующие несколько лет был проявлен большой интерес к возможностям комбинации микроскопа и спектрометра. В 1950 г. на заседании

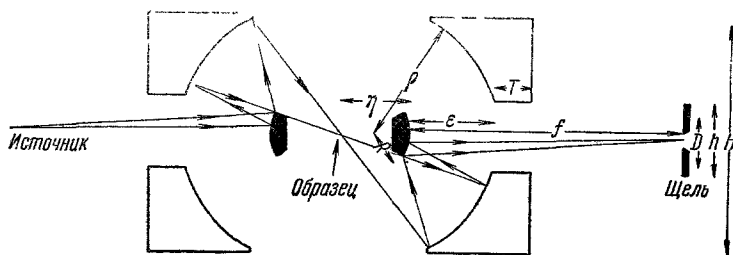


Рис. 1. Отражательный микроскоп с численной апертурой 0,8 и 11-кратным увеличением (обозначения см. в табл. I, объектив А, Норрис<sup>8</sup>).

Фарадеевского общества, посвященном вопросам спектроскопии и молекулярной структуры, был прочитан ряд докладов о применении отражательных микроскопов в этой области. На этой же конференции несколько докладчиков продемонстрировали спектры полимеров, полученные с помощью спектрометров, снабженных отражательными микроскопами со сферическими поверхностями отражения, сконструированными специально для получения таких спектров. Микроскоп с асферическими поверхностями отражения описан Вудом<sup>10</sup>. Все системы со сферическими поверхностями берут начало от системы, описанной Шварцшильдом много лет назад. Из рис. 1 видно, что лучи от образца сначала падают на большое вогнутое зеркало, дающее действительное изображение. Затем маленькое выпуклое зеркало дает на щели действительное увеличенное изображение образца. В качестве осветительной системы может служить такая же (но действующая в обратном порядке) система, как конденсор, дающий уменьшенное изображение источника (штифта Нернста, глобара, вольфрамовой лампы с нитью или угольной дуги) на образце. Вопросы применения отражательных объективов для инфракрасной микроскопии были разработаны практически в исследовательских лабораториях Polaroid Corporation в Америке, Уитстоунской физической лабораторией и Биофизической группой Медицинского исследовательского совета при Кингз-колледже в Лондоне. Описание этого можно найти в работах<sup>7-9, 17</sup>. Интересный исторический обзор по отражательным микроскопам дан Норрисом<sup>11</sup>.

Ч и с л е н н а я а п е р т у р а объектива отражательного микроскопа определяется таким же образом, как и для объектива обычного микроскопа, и равна синусу половины угла конуса лучей от объекта до первого элемента (вогнутого зеркала), умноженному на показатель преломления среды, в которой распространяются лучи. Хотя уже были рассмотрены некоторые возможности увеличения апертуры инфракрасных микроскоп-

тросметров при использовании преломляющей среды, Блаут и Берд<sup>12</sup> обнаружили, что увеличение потерь света при отражении, обусловленное применением иммерсионных линз в инфракрасной области, сводит на нет преимущества увеличенной апертуры. Поэтому мы будем рассматривать лишь «сухие» отражательные объективы.

Маленькое выпуклое зеркало дает в центре вогнутого зеркала тень. Это затемнение вызывает появление темного центрального конуса в пучке лучей, падающих на щель. Соответствующая центральная часть зеркала спектрометра не освещена. Центральное затемнение может быть измерено как

$$\frac{100na}{NA_0} (\%),$$

где  $NA_0$  — апертура объектива,  $na$  — апертура центральной тени на вогнутом зеркале. При максимальном сигнале коллиматор спектрометра должен заполняться полностью, но если центральная часть конуса расходящихся от щели лучей затемнена, это, очевидно, невозможно. Расхождение лучей должно быть достаточно лишь для заполнения используемой прямоугольной части коллиматора; большее расхождение привело бы к тому, что центральная темная область стала большей, чем это необходимо. Это условие выполняется, когда

$$\frac{NA_0}{NA_s} = m,$$

где  $NA_s$  — апертура коллиматора спектрометра,  $m$  — увеличение, даваемое объективом микроскопа. Применение увеличения, большего определяемого этим условием, может привести к значительным потерям чувствительности, так как, если освещена лишь центральная часть коллиматора, значительная часть энергии может погаситься перед детектором. В литературе этот вопрос не рассматривался. Однако ясно, что выпуклое зеркало микроскопа лучше делать не круглым, а прямоугольным и рассчитанным на то, чтобы лучи могли заполнять прямоугольную часть зеркала коллиматора спектрометра, соответствующую призме. Сделать это нетрудно, и отражательные микроскопы такого типа применяются в Лаборатории Курто в Мейденхеде уже несколько лет. При использовании круглого выпуклого зеркала центральная часть зеркала коллиматора затемняется больше, чем нужно.

Норрис<sup>8</sup> детально рассмотрел вопрос о конструкции отражательных микроскопов для инфракрасных спектрометров, используя при этом как опубликованные работы, так и ряд экспериментальных результатов, полученных с объективами, описанными Норрисом, Сидсом и Уилкинсом<sup>13</sup>. Здесь нет необходимости останавливаться на деталях, однако было выяснено, что можно сконструировать достаточно хорошие объективы со сферическими элементами и апертурой до 0,8. Допускаемое центральное затемнение может быть порядка 40—45%. Апертура 0,8 ограничивает возможное увеличение, например, для спектрометра Грабб — Парсонса приблизительно до 11-кратного. Фрейзер<sup>14</sup> описал комбинацию одного из таких объективов (с идентичным обратным объективом для конденсора) со спектрометром Грабб — Парсонса; он дополнительно включил зеркало, которое дает изображение выпуклого зеркала объектива на коллиматоре спектрометра. Это сделано для усиления потока через края щели. Установка была сделана настолько хорошо, что разрешались полосы воды 6 $\mu$ .

В другой работе Фрейзер<sup>15</sup> использовал объектив несколько иного типа, тоже предложенный Норрисом. Апертура осталась равной 0,8, но значительно увеличилось свободное расстояние между щелью спектрометра и вогнутым зеркалом объектива. Так же увеличилось и расстояние между

источником и конденсатором и оказалось необходимым использовать какие-нибудь дополнительные оптические элементы (в некоторых приборах они, наоборот, необходимы из-за слишком малых расстояний). Для уменьшения воздушного промежутка обходятся без дополнительного зеркала, а источник, конденсор, образец и объектив помещаются в переносный пластмассовый кожух, который можно наполнить сухим азотом. Приспособление очень просто и компактно. Мы помещали такую установку прямо перед спектрометром Грабб—Парсонса с отражательными объективами, основанными на конструкции Р. Брейси (British Scientific Instrument Research Association). Однако свободное расстояние в этой конструкции недостаточно велико, чтобы источник можно было поместить прямо перед конденсором, и для получения изображения источника надо использовать еще одно зеркало.

Если не учитывать работ с поляризованным светом (они будут рассмотрены ниже), то апертура 0,8 приводит к весьма большому углу охвата образца; объективы, разработанные Норрисом, представляют собой почти лучший вариант, который может быть получен в настоящее время. Данные для трех из этих объективов даны в табл. I, которую надо читать вместе с рис. 1. На рис. 1 изображена схема объектива типа A, применявшегося Фрейзером<sup>15</sup>. Было найдено, что энергия, прошедшая через конденсор и объектив микроскопа, немного больше половины энергии, получаемой при работе с макрообъектами. В табл. I приведены приблизительные значения расстояния между зеркалами и рабочего интервала. Окончательную регулировку надо производить экспериментально методом, описанным Норрисом, Сидсом и Уилкинсом<sup>13</sup>. Следует отметить, что размеры объектива могут несколько меняться (например, если необходимо использовать дополнительное зеркало), но при этом будет изменяться и сферическая aberrация, так как для данной конструкции эта величина пропорциональна фокусному расстоянию. Однако для рассмотренных объективов ( $NA$  от 0,5 до 0,8) сферическая aberrация пропорциональна

Таблица I

Данные трех отражательных объективов (A, B и C) (Норрис<sup>8</sup>)

	A	B	C
Центральное затемнение = $\frac{na}{NA_0} \times 100$ (%)	40	45	45
Радиус кривизны вогнутого зеркала $q$ (см) . . . . .	4,417	4,417	3,528
Радиус кривизны выпуклого зеркала $R$ (см) . . . . .	1,2696	1,686	1,351
Фокусное расстояние $f$ (мм) *) . . . . .	9,2	13,5	10,8
Численная апертура $NA = \sin \theta$ . . . . .	0,8	0,8	0,8
Диаметр выпуклого зеркала $D$ (мм) **) . . . . .	14,7	21,6	17,28
Расстояние между зеркалами $e$ (мм) . . . . .	30	27,4	21,9
Рабочий интервал $\eta$ (мм) . . . . .	25,2	31,2	24,9
Диаметр вогнутого зеркала $H$ (мм) . . . . .	85	85	70
Диаметр осевого отверстия в вогнутом зеркале $h$ (мм) . . . . .	25	25	20
Толщина вогнутого зеркала в центре $T$ (мм) . . . . .	12	12	10

\*) Фокусное расстояние  $f = t/M$ , где  $t$  — длина трубы в мм,  
 $M$  — увеличение.  
 \*\*)  $D = 2f(NA)$ .

восьмой степени апертуры. Поэтому небольшого уменьшения апертуры достаточно для приведения сферической аберрации к приемлемой величине.

Большинство инфракрасных микроспектрометров, разрабатываемых в США, повторяет конструкцию Шварцшильда с двумя зеркалами. Андерсоном и Миллером<sup>16</sup> описаны установки с линзами из хлористого серебра. При этом возможно уменьшение размеров образца до одной трети размера, требуемого при отсутствии увеличительной системы освещения. Грей и др. разработали отражательные микроскопы с численной апертурой, которая может возрасти, если их приспособить специально для инфракрасной области<sup>17</sup>. Они применялись в лабораториях Polaroid Corporation и в некоторых других (см. ряд статей по инфракрасной микроспектроскопии Блаута с сотрудниками<sup>9, 12, 18</sup>).

Инфракрасный микроскоп, соединенный со спектрометрами Перкин—Эльмер-12, -112 и -13, выпускался промышленностью. Эта установка описана в работе<sup>19</sup> и показана на рис. 2. Надо отметить, что до прохождения через микроскоп и образец пучок излучения сначала диспергируется спектрометром. Это особенно полезно при исследовании образцов с низкими точками плавления или легко изменяющихся под действием тепла недиспергированного пучка, сконцентрированного конденсором. Авторы нашли, что такое расположение микроскопа и монохроматора необходимо при работе с кристаллами протеина<sup>20</sup>. Оси конденсора и микроскопа вертикальны, что удобно при некоторых видах работ. Из рис. 2 видно, что конденсор вдвое больше объектива, что обеспечивает большее пространство между двумя элементами, чем в остальных случаях (хотя, конечно, при этом не увеличивается «рабочий интервал» в том смысле, какой вкладывают микроскописты в это выражение). Между выходной щелью спектрометра и конденсором помещается зеркало для того, чтобы концентрировать все излучение от щели на образец. Объектив проектирует 25-кратное изображение образца на подвижную диафрагму, так что можно использовать отдельный участок образца. Это осуществляется с помощью вспомогательной осветительной системы и (визуальной) системы, дающей дополнительное увеличение. При работе инфракрасное излучение фокусируется на термопару двухзеркальным конденсором.

Конденсор микроскопа уменьшает изображение щели в 8,5 раз, а наибольший образец ( $0,65 \times 0,22$  мм) соответствует максимальным размерам щели:  $5,4 \times 2,0$  мм. При заполнении поля и идентичной ширине щели микроскоп пропускает около 35% энергии, прошедшей через спектрометр. Для компенсации потерь, вызванных использованием только половины той высоты щели, которая необходима при работе с макрообъектами, можно получить некоторый выигрыш в чувствительности при уменьшении высоты поверхности термопары. В табл. II приведены условия работы с образ-

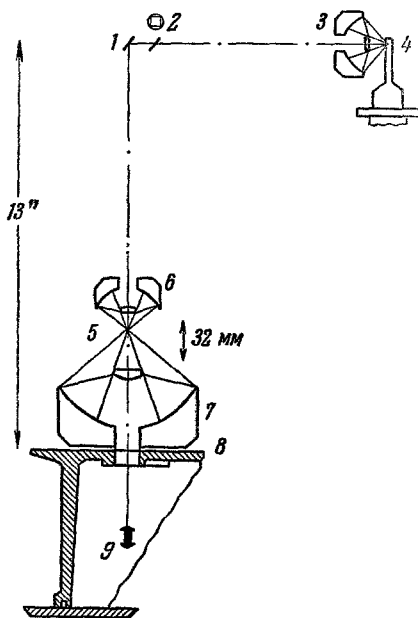


Рис. 2. Микроспектрометр Перкин—Эльмер (Коутс, Оффнер, Сиглер<sup>19</sup>).  
1 — диафрагма; 2 — окуляр; 3 — конденсор термопары; 4 — термопара; 5 — образец; 6 — объектив; 7 — конденсор; 8 — объектив А; 9 — выходная щель осветителя.

Таблица II

Рекомендуемые минимальные поверхности образцов (Коутс, Оффнер, Сиглер<sup>19</sup>)

Длина волны, $\mu$	Отношение сигнал/шум	Постоянная времени, сек	Образец		Поверхность, $\text{мк}^2$	Ширина спектральной щели, $\text{см}^{-1}$
			высота, $\text{мк}$	ширина, $\text{мк}$		
2	19	2,1	100	6	600	34
4	16	2,1	100	8	800	20
6	19	2,1	100	17	1700	12
8	19	2,1	100	25	2500	6
10	18	2,1	100	35	3500	3,2
12	16	2,1	100	50	5000	3
14	13	2,1	100	100	10 000	3

цами различных размеров и приблизительные размеры образцов, которые необходимо использовать при различных длинах волн, дающих возможность произвольно подбирать отношение сигнала к шуму для постоянной времени в 2,1 сек. Были опубликованы спектры, показывающие, какого рода результаты могут быть получены на такой установке.

Из сказанного выше ясно, что можно получить вполне удовлетворительные спектры, если десятикратно увеличенное изображение малых образцов закрывает всю щель, которая обычно используется при исследованиях в данной области длин волн. В областях больших энергий, например волн 2—3  $\mu$ , могут быть использованы образцы меньших размеров, соответственно при более короткой или узкой щелях. Однако, если края образца близки к краям щели, существует опасность, что абберация или дифракция (особенно при больших длинах волн) приведет к тому, что в щель попадет излучение, не прошедшее через образец, а это может привести к серьезным ошибкам, особенно когда измеряемая оптическая плотность велика. Наличие таких эффектов может быть обнаружено с помощью совершенно непрозрачного материала приблизительно тех же размеров, что и образец. Позади входной щели удобно поместить оборотную призму, чтобы с помощью этого маленького телескопа можно было видеть изображение щечек щели. Это облегчает точное расположение изображения образца.

2. Использование увеличительных систем. Чтобы избежать неточных результатов, необходимо уметь измерить энергию, прошедшую через образец ( $I$ ), и энергию, падающую на него ( $I_0$ ). Это не всегда просто при сильно сходящемся пучке. Если используемыми образцами являются тонкие плоские пленки, их можно удалять для измерения  $I_0$ . Удаление более толстых образцов приведет к дефокусировке пучка. Более того, когда образец стоит на пути пучка, потери энергии, частично обусловленные отражением от его поверхности (возможно, неровной), не должны фиксироваться как поглощение. Удачно, что эти эффекты существенны лишь при использовании систем из группы пленок или волокон, что необходимо лишь в области обертонов или комбинационных полос (2  $\mu$ ). В таких случаях нетрудно поместить образец между двумя стеклянными покровными полосками с прозрачной жидкостью, например гексахлорбутадиеном, чтобы уменьшить потери при отражении. Тогда за  $I_0$  можно принять интенсивность луча, прошедшего только через иммерсионную жидкость и покровные пластинки.

Ниже будет сказано о возможности использовать двухлучевые системы. По простоте, точности и подвижности нет ничего лучше (хотя конечный результат получается не слишком быстро), чем управляемое магнитным полем соленоида механическое устройство для вдвигания и выдвигания



образца из пучка с интервалом времени около 2 сек или другим, в зависимости от скорости реакции детектора на сигнал. На рис. 3 показано приспособление такого типа, использовавшееся автором и его коллегами в течение ряда лет. Применение эластично деформирующихся полосок вместо скольжения приводит к большой воспроизводимости конечных положений. Пределы колебаний и выбранные для измерений части образца и подложки можно легко регулировать.

Очень удачная разработка этой простой техники была выполнена и описана Фордом, Прайсом, Сидсом и Уилкинсоном<sup>21</sup>. В их системе используются отражательные конденсор и объектив, расположенные непосредственно перед спектрометром; образец приводится в движение относительно пучка света со скоростью  $\sim 4$  см/сек, вращающимся кулачком, который сделан так, чтобы на движение тратилось минимум времени, причем периоды пребывания образца в неподвижном состоянии делаются как можно большими. Сигналы при двух положениях образца в пучке и вне его после усиления разделяются контактом на оси кулачка и посылаются на устройство, дающее их отношение, которое и фиксируется непосредственно как пропускная способность в процентах. Для малых образцов полимеров—волокон, кристаллов и т. д.— это устройство очень удобно и не встречает возражений. Размеры механизма достаточны для того, чтобы образец можно было помещать в малую кондиционную камеру с окошками для контроля влажности.

Применение обычных двухлучевых спектрометров в соединении с отражательным микроскопом обсуждалось Блаутом и Эббейтом (см. 18). Включение отражательных объективов микроскопов и конденсоров в каждый луч увеличивает стоимость прибора и, кроме того, очень неудобно, так как при этом необходимо выравнивать и фокусировать две такие системы. Если через микроскоп проходит лишь один луч, то для выравнивания путей двух лучей на пути второго ставится газовая кювета длиной 1 м. Давление воздуха в кювете или влажность в ней меняются до тех пор, пока не будут скомпенсированы полосы атмосферного поглощения. Было найдено, что они могут быть ослаблены настолько, что изменения пропускной способности в пределах отдельных линий будут составлять около 2%. Интенсивность основной линии при этом остается постоянной с точностью до 4%. Такая точность, если она сохраняется в течение всей работы, вполне достаточна для многих целей. Авторы тем не менее предполагают, что таким же способом можно добиваться компенсации при исследовании поглощения жидкостей. Ясно, что когда пучок является сильно сходящимся, отдельные участки его проходят в поглощающей жидкости различные по длине пути, и в пределах полосы поглощения они будут ослабляться совершенно по-разному. В слегка расходящемся пучке компенсация с помощью поглощения не может быть достигнута во всей области коэффициентов экстинкции, и, казалось бы, такая система должна вызывать появление ложных полос.

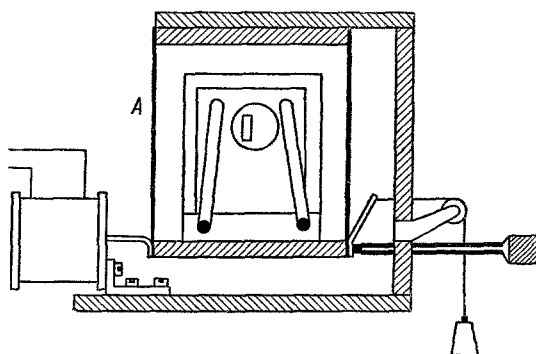


Рис. 3. Приспособление для перемещения образца, действующее с помощью соленоида.

A — деформирующиеся полоски из бериллиевой меди

Недавно опубликовано сообщение<sup>22</sup> о разработке микроосветителя, дающего 10-кратное увеличение для двухлучевого спектрометра Хильгер Н 800. В этой установке оба луча проходят через идентичные системы, чтобы была возможна полная компенсация поглощения жидкости и т. д.

### Г. Техника исследования полимеров с помощью поляризованного излучения

1. Поляризаторы. Как показано в следующем разделе, спектроскопическое изучение ориентированных материалов в поляризованном свете полезно при интерпретации колебаний и может служить методом исследования физической структуры. Ранние способы получения поляризованного инфракрасного излучения с длиной волны за пределами пропускания кальцита основаны главным образом на использовании луча, отраженного диэлектриком под углом поляризации. Для этой цели Пфунд<sup>23</sup> предложил использовать селен. Изменение направления и низкая интенсивность отраженного луча являются серьезными недостатками таких поляризаторов. Они не находят себе применения с тех пор, как в 1947 г. были введены инфракрасные поляризаторы<sup>24</sup>, действующие по принципу пропускания. Пропускающий поляризатор для видимой области используется очень давно. Он представляет собой стопу тонких прозрачных параллельных (обычно стеклянных) пластинок, расположенных так, что параллельный пучок света падает на переднюю поверхность каждой пластинки под углом Брюстера (или углом поляризации)  $\theta$ ,

$$n = \operatorname{tg} \theta,$$

причем  $n$  — коэффициент преломления материала пластинки. При этих условиях у лучей, отраженных от обеих поверхностей каждой пластинки, колебания электрического вектора нормальны к плоскости падения, которая является плоскостью, проходящей через падающий луч и нормаль к плоскости пластинки. У прошедшего луча ослаблены колебания, нормальные к плоскости падения, и после достаточного числа отражений он почти полностью состоит из колебаний в плоскости падения. Инфракрасные пропускающие поляризаторы действуют точно таким же образом, но необходимы пластинки из материала, прозрачного в требуемой области. Степень поляризации (см. ниже) тем больше, чем выше показатель преломления вещества пластинок; для этой цели используют аморфный селен ( $n=2,54$ ) и хлористое серебро ( $n=2,0$ ). Тонкие пленки селена совершенно прозрачны в области от видимой до  $18 \mu$  и за  $21 \mu$ <sup>107</sup>; хлористое серебро начинает поглощать при длинах волн, больших  $12 \mu$ . Если интенсивности компонент пучка с колебаниями в параллельной и перпендикулярной плоскостях (относительно плоскости падения) соответственно  $I_{\pi}$  и  $I_{\sigma}$ , то степень поляризации равна

$$\frac{I_{\pi} - I_{\sigma}}{I_{\pi} + I_{\sigma}}.$$

Значения этой величины зависят от числа пластинок и их показателя преломления, но существует также некоторая зависимость от оптического устройства, используемого вместе с поляризатором. Если вместо параллельного используется сходящийся пучок, то угол падения будет углом Брюстера не для всех лучей. Однако степень поляризации не падает резко с отклонением от этого угла и, кроме того, сходящийся луч, по-видимому, уменьшает вредное влияние многократных отражений. Конечно, когда на щель спектрометра фокусируется сходящийся пучок, после многократного отражения через щель пройдет очень малая энергия. Это особенно

существенно, когда пластинки не точно плоскопараллельны<sup>25</sup>. В системе, где полностью сказываются многократные отражения, степень поляризации для стопы из  $m$  пластинок с показателем преломления  $n$  равна<sup>26</sup>

$$\frac{I_{\pi} - I_{\sigma}}{I_{\pi} + I_{\sigma}} = \frac{m}{m + \left(\frac{2n}{1-n^2}\right)^2}.$$

В этом выражении не учитываются интерференционные эффекты, и практически значительно лучшие результаты достигаются с поляризаторами, сделанными из тонких пленок, чем с описанными выше<sup>27</sup>.

Конструкция и характеристика селеновых пропускающих поляризаторов детально описаны в работе<sup>25</sup>. Степень поляризации при пяти пленках составляет не менее 94% и выше при больших длинах волн, в области от 2 до 14  $\mu$ . При шести пленках соответствующая величина достигает 98%. Эти поляризаторы пропускают соответственно 47 и 44% первоначально неполяризованного пучка. Применяемые пленки имеют толщину около 4  $\mu$ . Такая толщина не вызывает каких-либо заметных смещений или дефокусировки пучка, в который помещаются пленки. В результате, такой поляризатор можно поворачивать (чтобы изменить направление плоскости поляризации) без какой бы то ни было повторной регулировки оптических частей. Однако селеновые пленки очень хрупки, должны изготавливаться в лабораториях и недоступны промышленному производству. Недавно сообщалось все же, что Хильгер и Уотте разрабатывают для производства селеновые пропускающие поляризаторы, с которыми можно обращаться без боязни легкой поломки, что должно представлять большое удобство (см. <sup>22</sup>).

Хотя интерференционные эффекты в проходящем луче (вызванные многократными отражениями) уменьшаются с увеличением числа пленок<sup>25</sup>, может оказаться, однако, что степень поляризации будет заметно изменяться с длиной волны, если все пленки имеют одинаковую толщину, и в некоторой области может быть недостаточно высокой. Поэтому желательно использовать пленки по крайней мере трех различных толщин, выбранные так, чтобы полосы интерференции от отдельных пленок не перекрывались<sup>28</sup>. Этот эффект не был замечен при работе с первыми селеновыми поляризаторами, возможно, из-за случайных колебаний в толщине пленок. Он становится существенным при более стандартизированной технике.

Ньюмен, Халфорд<sup>29</sup> и Райт<sup>30</sup> использовали вместо селена листы хлористого серебра. Его показатель преломления несколько ниже, чем у селена, поэтому и степень поляризации ниже при том же числе пленок. Оптические листы хлористого серебра выпускаются Harshaw Chemical Company, а поляризаторы, изготовленные из этого материала, — Perkin—Elmer Corporation. Используемая пленка, несомненно, толще, чем описанные выше селеновые пленки, и введение ее в пучок или вращение такого поляризатора вызывает заметное изменение луча. Установлено, что пропускаемость поляризатора из шести пленок толщиной 0,002 дюйма составляет 52%, а степень поляризации — 92%, когда плоскости поляризаторов расположены под углом Брюстера (подсчитано, что он должен быть равен  $\sim 70^\circ$ ). Если этот угол увеличить до  $75^\circ$ , степень поляризации возрастет до 94%<sup>29</sup>. Хотя хлористое серебро по своим оптическим свойствам и уступает селену, оно значительно более прочно. Хлористое серебро не должно соприкасаться с основными металлами, но можно использовать нержавеющей сталь; кроме того, оказалось, что вполне подходит латунь, покрытая лаком (baked Glyptal varnish). Хлористое серебро темнеет на дневном свете или при облучении светом ртутной лампы, но может использоваться с такими инфракрасными источниками, как глобар или штифт Нернста.

Макас и Шерклифф<sup>31</sup> описали поляризатор, в котором боковое смещение изображения, вызванное толстыми пластинками, устраняется с помощью устройства, изображенного на рис. 4, б. При этом значительно увеличивается длина поляризатора и, если фокус, в котором сходится пучок, находится за поляризатором, будет мал угол конуса падающего пучка. Вероятно, по этой причине авторы рекомендуют в двухлучевом спектрометре Перкин — Эльмер-21 помещать поляризатор из трех пластинок с любой стороны от фокуса исследуемого пучка. Однако во многих оптических устройствах отсутствует сфокусированный пучок, пригодный для тако-

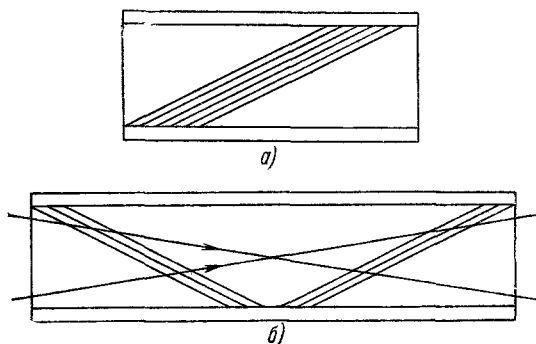


Рис. 4. Поляризаторы, действующие по принципу пропускания.

го поляризатора. В установке Макаса и Шерклиффа поляризатор укрепляется так, чтобы направление колебаний прошедшего луча было горизонтальным. Для этого направления колебаний призма спектрометра имеет максимум пропускемости. Образец помещается между источником и поляризатором и поворачивается, чтобы определить дихроизм. Очевидно, что образцы должны быть однородны по толщине и ориентации и иметь размеры, достаточные для того, чтобы

охватить весь пучок в любом из положений, при которых должны производиться измерения. Это ограничение серьезно, и использование закрепленного поляризатора делает невозможными многие измерения, выполняемые с достаточной точностью при поворачивающемся поляризаторе. Степень поляризации, даваемая поляризаторами из хлористого серебра, описанными Макасом и Шерклиффом, оказалась более 96%.

2. Расположение и применение поляризатора. Обычно удобнее всего помещать поляризатор либо в пучке до того, как он пройдет через образец (между источником и конденсором, если используется микроспектрометр), или непосредственно за входной щелью монохроматора. Однако, поскольку сама призма до некоторой степени действует как поляризатор, первая схема приводит к тому, что ориентированный образец, обладающий двойным лучепреломлением, находится между двумя поляризаторами, и кажущаяся пропускемость образца при данном положении поляризатора вообще может оказаться неправильной. Ориентированные полимеры независимо от симметрии кристаллической ячейки оптически ведут себя как одноосные кристаллы, если они имеют только продольную ориентацию, или как орторомбические (двуосные) кристаллы при ориентации в плоскости. В соответствии с этим наибольший дихроизм имеет место при измерениях с электрическим вектором, перпендикулярным, а затем параллельным оси волокна. При обоих положениях электрический вектор лежит в главном сечении образца, а поэтому прошедший луч не расщепляется на две компоненты. Если ось волокна образца параллельна также преломляющей грани призмы, как это обычно и бывает, измерения пропускемости не будут искажаться появлением эллиптически поляризованного излучения, и последовательность, в какой излучение проходит через образец, поляризатор и призму, не имеет значения.

Чарни<sup>32</sup> исследовал влияние неполной поляризации на результаты измерения дихроизма (учитывая поляризационное влияние призмы)

и пришел к выводу, что можно ошибиться в три и более раза. Оказалось, что поляризатор из шести пленок хлористого серебра, который применял Чарни, обладает значительно более низкими качествами, чем другие пропускающие поляризаторы; при этом поляризатор пропускал 0,067 долю перпендикулярной компоненты, что соответствует поляризации лишь в 87% (ср. с характеристиками поляризаторов, описанных выше). Даже при такой низкой степени поляризации, ошибка в три раза, отмеченная выше, получается, лишь когда истинному отношению дихроичности порядка 1 : 40 соответствует измеренное отношение около 1 : 13. Несомненно, что измерения дихроизма проводились с пропускающими поляризаторами, для которых ошибки за счет неполной поляризации были много меньше, чем эти. В кристаллических спектрах обычно при одном из положений поляризатора пропускаемость в сильных полосах почти равна нулю. Это указывает на то, что поляризация близка к 100%. При измерениях дихроичности удобно использовать шкалу оптических плотностей, так что при изменении полос фон можно вычитать из плотности пика. Если не применять подобные приемы, потери при отражении от поверхности образца (особенно от волокон) могут привести к различным ошибкам.

3. Влияние сходимости пучка на результаты измерения дихроизма. Очевидным недостатком увеличительных систем является то, что они используются с пучком, сфокусированным на образец, и что не существует однозначного соотношения между электрическим вектором поляризованного пучка и моментом перехода поглощающей молекулы. При использовании систем отражательных микроскопов этот эффект возрастает из-за центрального затемнения, которое выключает как раз ту часть пучка, которая ближе всего к оси. Влияние сходимости пучка всегда сводится к уменьшению максимума дихроичного эффекта, который можно наблюдать в спектре образца. Удачно, что рассеяние на поверхности плоского образца значительно уменьшает сходимость пучка. Для неплоских образцов то же уменьшение сходимости может быть получено применением иммерсионной среды между двумя плоскими покровными пластинками, которые должны быть тонкими.

Фрейзер<sup>33</sup> считает, что можно внести поправку, ограничив поперечное сечение пучка, прошедшего через образец, внутренней и внешней окружностями. Это дает возможность выполнить необходимую интеграцию, но в большинстве случаев границы используемого участка пучка определяются не так просто. Кроме того, предполагается, что в наклонном луче, проходящем через образец, электрический вектор колеблется в плоскости, проходящей через ось микроскопа и направление электрического вектора в поляризаторе, а это верно лишь приблизительно. Трудно сделать поправку при определенном конусе, пучка, но экспериментальные результаты подтверждают утверждение Фрейзера о том, что она не столь велика, как сначала ожидалось (Эббот и Эллиот<sup>28</sup>). Позднее Вуд и Митра<sup>108</sup> рассмотрели влияние сходимости на дихроизм. Они получили выражение, отличное от того, которое получил Фрейзер, но также пришли к выводу, что для ориентации волокон это влияние мало.

### III. КОЛЕБАНИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ

#### А. Теория

1. Кристаллические полимеры. Нормальные колебания в длинноцепочечных молекулах могут быть рассмотрены с различной степенью приближения. В самом простом и грубом приближении отдельные группы атомов в цепи (например, такие, как  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{H}$ .

и т. д.) рассматриваются как колеблющиеся независимо от остальных, и соответствующие нормальные колебания вводятся по аналогии с простыми молекулами, содержащими эти группы, для которых нормальные колебания известны. Для указанных выше групп это, естественно, может дать хорошие результаты, особенно для движений легких атомов, таких, как водород и дейтерий. Частоты и направления валентных колебаний в этом случае могут быть получены в хорошем приближении, хотя деформационные колебания трудно идентифицировать, не располагая другими независимыми данными. Это особенно чувствуется, когда имеются подобные, но не идентичные группы, такие, как  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ . В таких случаях, независимо от степени приближения теории, почти всегда необходимо иметь дополнительные экспериментальные данные.

Рассмотрение спектров полимеров лишь в терминах групповых частот не может быть достаточно успешным, так как существенную роль должны, очевидно, играть сдвиги фаз между колебаниями отдельных групп. Из теории спектров кристаллов известно, что в инфракрасном и рамановском спектрах потенциально активны лишь такие колебания бесконечной решетки, при которых атомы в каждой элементарной ячейке находятся в фазе с атомами в других элементарных ячейках. То же самое справедливо и для движений атомов в повторяющихся звеньях цепи полимера, однако, если в звене содержится две и более идентичные химические группы, они не обязательно будут находиться в фазе. Это приведет к возможности появления дополнительных частот, хотя некоторые из них будут неактивными.

Следующая степень приближения состоит в трактовке движений всех атомов в одном повторяющемся звене полимерной цепи, как это было сделано Келлнером для полиэтилена<sup>34, 35</sup>. При  $N$  атомах в одном звене число степеней свободы и, следовательно, потенциально активных нормальных колебаний равно  $3N$ . Можно исключить три трансляции, соответствующие перемещениям всей цепи, а также вращение вокруг оси  $z$  (оси цепи). Остается  $3N-4$  колебаний. Другие два вращательных движения (которые в простой молекуле представляют вращения и поэтому тривиальны) приводят к истинным колебаниям, так как на каждое звено бесконечной цепи действуют звенья, связанные с ним с двух сторон.

Строгое определение числа типов симметрии и поляризационных свойств колебаний цепей может быть выполнено с помощью теории групп методами, аналогичными тем, которые используются при рассмотрении простых многоатомных молекул. Фактор-группа пространственной группы, описывающая симметрию молекулы длинноцепочечного полимера, содержит такие элементы симметрии, как винтовые оси и плоскости скольжения, которые отсутствуют в точечных группах. Однако может быть идентифицирована точечная группа, которая изоморфна фактор-группе, а последующее определение типов симметрии и т. д. проводится таким же образом, как и в обычном случае точечной группы<sup>36, 37</sup>. Таким образом и находятся типы симметрии  $3N-4$  колебаний, а их частоты должны определяться с помощью рассмотрения типов движения в нормальных колебаниях аналогичных простых молекул. Нормальные колебания одиночной цепи полиэтилена были описаны с помощью теории групп Тоубином<sup>38</sup>, Кримом, Лянгом и Сазерлендом<sup>39</sup> и Нильсоном и Вуллеттом<sup>40</sup>.

Скелетные колебания цепи полимера (которые включены в  $3N-4$  отмеченных выше колебаний) могут быть исследованы отдельно, как это было сделано Лянгом, Кримом и Сазерлендом<sup>41</sup>, использовавшими методы, предложенные Кирквудом<sup>42</sup> и Питчером<sup>43</sup>. Этот метод, кроме того, что он используется для выявления колебаний скелета, интересен еще тем, что позволяет выяснить типы фазовых соотношений, имеющих место в таких

цепях. Сначала рассматривается конечная цепь, состоящая из  $N$  идентичных атомов (например, атомов углерода полиэтиленовой цепи); при этом предполагается, что ее колебания образуют стоячую волну с целым числом полувольт, укладывающихся в длине цепи. В этом случае сдвиг фаз между колебаниями конечных атомов будет кратен  $\pi$ , а разность фаз  $\varphi$  для соседних атомов равна

$$\varphi = \frac{\pi l}{N-1}, \quad \text{где } l=0, 1, 2, \dots, N-1.$$

Мы рассматриваем лишь те колебания в бесконечной вытянутой цепи, для которых все повторяющиеся звенья колеблются в фазе. Если в одном звене содержится  $q$  атомов (например, два атома углерода в случае полиэтилена), то сдвиг фазы определится из равенства

$$\varphi = \frac{2\pi r}{q},$$

где  $r=0, 1, 2, \dots, q-1$ .

В случае полиэтилена все атомы углерода должны быть в фазе или же соседние атомы должны отличаться по фазе на  $\pi$ . Так как возможно движение в каждом из трех направлений, имеется шесть возможных типов движений, из которых три представляют собой чистые трансляции и одно—вращение. Другие два, являющиеся истинными внутренними колебаниями, в бесконечной вытянутой цепи практически неактивны в инфракрасных спектрах. На рис. 5 показаны все шесть перемещений. Неактивные колебания представляют интерес в условиях, когда не играют роли строгие правила отбора (аморфные полимеры и жидкости, см. ниже).

Последняя степень приближения требует учета того, что в твердом состоянии цепи полимеров находятся в непосредственной близости к другим цепям, с которыми они часто образуют упорядоченные системы ограниченных размеров, или кристаллиты. Это существенно в двух отношениях. Во-первых, потенциальное поле, в котором движутся атомы, изменяется в присутствии других цепей, и его симметрия может тоже измениться. Халфорд<sup>44</sup> показал, как этот вопрос может быть рассмотрен в кристаллах с помощью понятия местной группы. В кристаллах, образованных симметричными молекулами, центры тяжести молекул обычно лежат на определенных элементах симметрии. Число же этих элементов симметрии в общем случае меньше числа элементов, принадлежащих пространственной группе симметрии кристалла. Симметрия положения, в котором находится центр тяжести молекулы, описывается набором

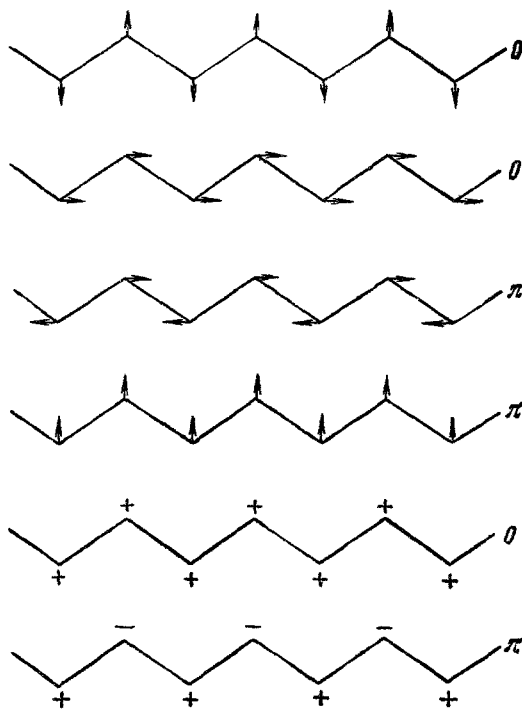


Рис. 5. Внутренние колебания скелета бесконечной цепи.

Справа указаны сдвиги фаз в колебаниях соседних атомов. Ни одно из этих колебаний не активно в инфракрасных спектрах (Лянг, Кримм, Сазерленд<sup>41</sup>)

элементов симметрии, которые образуют местную группу. В соответствии с этим молекула находится в потенциальном поле, которое может иметь более низкую симметрию, чем сама молекула. Это, возможно, смягчит некоторые правила отбора, которые можно было бы применить к изолированной молекуле, и, следовательно, приведет к появлению новых частот. В случае длинноцепочечных молекул «место» превращается в линию, на которой расположена «ось тяжести» (Тоубин<sup>38</sup>). Второй эффект кристалличности полимеров сказывается, лишь когда число цепей  $r$  в элементарной ячейке больше единицы. Число возможных колебаний в бесконечном кристалле возрастает теперь до  $3Nr-4$ . Физически это осуществляется через взаимодействие одинаковых колебаний отдельных цепей. Например, при  $r=2$  можно ожидать, что отдельные колебания двух цепей могут быть либо в фазе, либо отличаться по фазе на  $\pi$ , давая два колебания со слегка различными частотами (которые не обязательно оба будут активными). Основной результат заключается в том, что возрастает число возможных частот, хотя расщепление на мультиполи часто бывает слишком малым для того, чтобы его можно было наблюдать.

Проблема определения числа, типов симметрии и поляризационных свойств нормальных колебаний кристаллических полимеров в принципе может быть грубо решена методом, аналогичным описанному выше для отдельной цепи. Исходя из пространственной группы кристалла, определяется изоморфная точечная группа, и далее уже следуют обычным методам для малых молекул. Сопоставление активных колебаний с частотами, наблюдаемыми в спектре полимера, тоже должно осуществляться посредством сравнения с частотами малых молекул. Наблюдения в поляризованном свете существенно помогают классифицировать колебания, так как без знания свойств дихроичности часто совершенно невозможно определить типы некоторых вибрационных полос. Ниже приведены примеры результатов этой теории.

2. А м о р ф н ы е п о л и м е р ы. Можно было бы ожидать, что в аморфных полимерах должны иметь место неупорядоченные вращения вокруг одиночных связей в полимерных цепях, а все регулярные фазовые соотношения между колебаниями подобных химических групп должны исчезнуть. Следовательно, не должны действовать никакие правила отбора, и спектры значительно усложняются из-за наличия полос поворотных изомеров в полимере. Хотя и не наблюдается поразительного различия, обнаруженного Брауном и Шеппардом<sup>45</sup> для спектров некоторых простых соединений в жидком и кристаллическом состояниях, обычно можно отличать спектры «аморфных» и кристаллических твердых пленок одного и того же полимера. У некоторых полимеров (например, политетрафторэтилена) в аморфном состоянии появляется ряд дополнительных полос<sup>46</sup>, но различие между спектрами двух форм часто незначительно. Причины того, что два эти состояния в полимерах не отделяются друг от друга достаточно четко, не вполне ясны. Однако можно предполагать, что полимеры, не дающие четких рентгенограмм, могут обладать локальной упорядоченностью, достаточной для того, чтобы какую-то роль играли фазовые соотношения, не позволяющие некоторым колебаниям быть активными.

### Б. И л л ю с т р а ц и я т е о р и и

Для изучающего спектры полимеров спектр полиэтилена является тем же, что спектр  $H_2$  для работающих с двухатомными молекулами. Задача объяснить инфракрасный спектр в этом случае не усложняется дополнительной задачей определить структуру, так как это было уже сделано Банном, применившим методы рентгеновской кристаллографии<sup>47</sup>. Образ-



цы полиэтилена, полученные полимеризацией при высоком давлении, имеют значительные разветвления цепей и высокое содержание метильных групп. Раньше это приводило к некоторой путанице между частотами, относящимися к группам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . В спектре полиэтилена, где нет разветвленных цепей, можно точно установить, какие из полос обусловлены колебаниями метильных групп<sup>48</sup>. Несмотря на это, частота  $1375 \text{ см}^{-1}$  ошибочно была отнесена<sup>49</sup> к группе  $\text{CH}_2$ . Этот вопрос обсуждался недавно<sup>39</sup>, и повторять обсуждение еще раз не имеет смысла.

Нормальные колебания отдельной бесконечной цепи, состоящей из групп  $\text{CH}_2$ , обсуждались рядом авторов, а полное отнесение фундаментальных частот, активных в инфракрасном спектре, проделано Келлнером<sup>35</sup>, Тоубином и Каррано<sup>54</sup>, Тоубином<sup>38</sup>, Криммом и др.<sup>39</sup>, а также Нильсенем и Вуллетом<sup>40</sup>. Из 18 возможных движений 14 (т. е.  $3N-4$ ) являются истинными колебаниями и пять из них активны в инфракрасном спектре. Эти последние показаны на рис. 6; там же указаны соответствующие направления моментов перехода и волновые числа наблюдаемых полос. Все моменты перехода либо перпендикулярны, либо параллельны оси цепи, и, очевидно, в волокне невозможно различать два перпендикулярных направления моментов, так как необходимо рассмотреть плоскую зигзагообразную цепь в целом.

Колебания кристаллического полиэтилена рассматривались Тоубином, Тоубином и Каррано, Криммом (который дал схемы 36 нормальных колебаний), а также Нильсенем и Вуллетом. Найдено, что те из нормальных колебаний изолированной цепи, у которых моменты перехода параллельны оси, вызывают два колебания в кристалле, из которых одно неактивно. В соответствии с этим никакого расщепления поляризованных полос не наблюдается. Это легко понять, так как при двух цепях в элементарной ячейке моменты переходов параллельно поляризованных полос могут отличаться по фазе на 0 или  $\pi$ . Ясно, что во втором случае полное изменение дипольного момента будет равно нулю. Однако для перпендикулярно поляризованных полос отдельные моменты переходов не будут погашаться, так как направления их отличаются почти на  $90^\circ$ ; может также иметь место расщепление перпендикулярно поляризованных полос. Расщепление можно наблюдать на деформационном колебании  $1460 \text{ см}^{-1}$  и верном колебании  $725 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $725 \text{ см}^{-1}$  давно известна как дублет, что связывалось

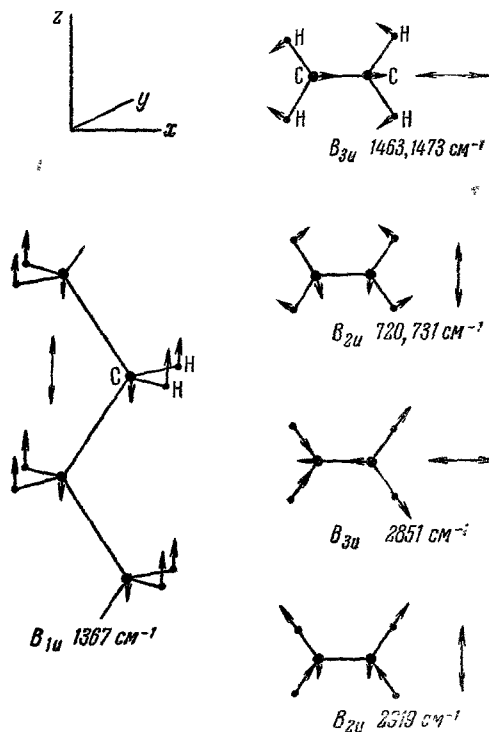


Рис. 6. Нормальные колебания бесконечной углеводородной цепи, активные в инфракрасном спектре.

Типы симметрии те же, что в работах 40 и 54 с учетом различия в выборе осей координат в работе 39. Волновые числа — те же, что в работе 40. Волновые числа компонент в кристалле даны для двух колебаний, в которые они разрешаются. Двойной стрелкой указано направление момента перехода. Справа приведены схемы колебаний перпендикулярно к цепи.

с кристаллическостью, так как две компоненты замещаются одной при плавлении<sup>52</sup>. Если электрический вектор перпендикулярен к оси волокна, то наблюдаются две полосы, а в направлении, параллельном оси, проявляется лишь одна широкая, более слабая полоса<sup>53</sup>. Предполагалось, что эта полоса обусловлена поглощением аморфной части полимера. В настоящее время известно, что это раздвоение вызвано расщеплением веерного колебания группы  $\text{CH}_2$  на две компоненты, поляризованные соответствен-

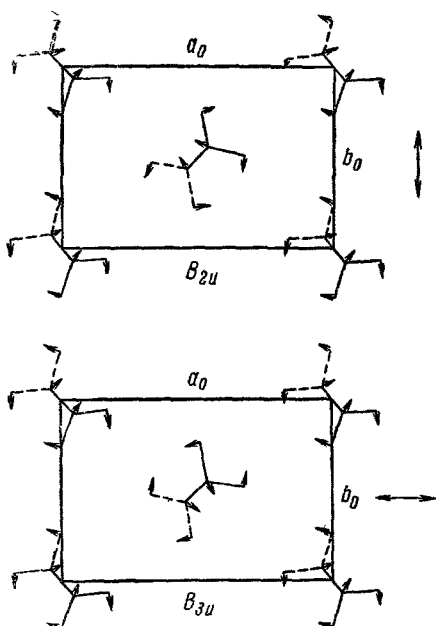


Рис. 7. Маятниковые колебания в кристалле полиэтилена (активные в инфракрасном спектре) (Стейн<sup>66</sup>, Кримм, Лянг, Сазерленд<sup>39</sup>).

Типы симметрии соответствуют принятым в работах<sup>40</sup> и <sup>54</sup> (см текст). Двойными стрелками указаны моменты переходов

но вдоль кристаллических осей  $a$  и  $b$ <sup>50, 51, 66</sup>. Эти колебания показаны на рис. 7. Теоретические выводы удивительно хорошо подтверждаются данными экспериментов, при которых излучение направлено вдоль оси цепи в монокристалле длинно-цепочечных углеводородов. Компоненты  $721$  и  $731 \text{ см}^{-1}$  оказались поляризованными в ожидаемых направлениях<sup>55, 39</sup>. Более детальное рассмотрение спектра полиэтилена можно найти в работах<sup>54</sup> и <sup>40</sup>. В работе<sup>40</sup> приведены данные и по рамановским, и по инфракрасным спектрам полиэтилена, у которого имеется небольшое разветвление цепи (марлекс-50) и дается очень подробная интерпретация основных и комбинационных полос. Следует отметить, что в работе Кримма, Лянга и Сазерленда<sup>39</sup> направление оси цепи выбрано за направление оси  $x$ , тогда как в других цитируемых статьях это направление совпадает с осью  $z$ , что более принято. На рис. 6 и 7 приведены обозначения типов симметрии нормальных колебаний, в соответствии с работами Тоубина<sup>38</sup> и Нильсена и Вуллетта<sup>40</sup>.

Рассмотрение нормальных колебаний политетрафторэтилена (имеющего спиральную структуру) с помощью теории группы проделано в работе<sup>56</sup>, а Лянг и Кримм<sup>57</sup> проинтерпретировали наблюдаемые частоты.

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКИХ ПОЛИМЕРОВ

А. Молекулярная структура. Данные, полученные при работе с поляризованным излучением

1. Общие соображения. Если возможно иметь ориентированные образцы, то при использовании поляризованного излучения и инфракрасного спектрометра удастся получить некоторые сведения о направлениях валентных связей в молекуле. Для нормальных невырожденных колебаний существует единственное направление электрического вектора, для которого имеет место максимальное взаимодействие между пучком радиации и молекулой — это направление момента перехода.

Поглощение энергии пропорционально квадрату скалярного произведения этих двух векторов. В макрообразцах могут проявляться различные эффекты, которые затемняют это простое соотношение<sup>58</sup>. Они обусловлены тем, что в общем случае первоначально плоско поляризованная волна разделяется в кристалле на две компоненты, которые распространяются с различными скоростями. Однако для электрического вектора существуют определенные направления, для которых такое расщепление не имеет места. В гл. II отмечалось, что это как раз те направления, которые должны выбираться при исследованиях полимеров в поляризованном свете, а именно параллельное и перпендикулярное направления относительно среднего направления ориентации молекул (оси волокна) в полимере. Ньюмен и Халфорд<sup>58</sup> предположили, что в волокнах, состоящих из микрористаллических областей, все еще будут иметь место эффекты, свойственные крупным кристаллам, так как для большинства кристаллитов волны излучения в действительности не будут распространяться в главных плоскостях. Авторы, однако, предполагают, что эти эффекты не будут значительными, если размеры кристаллита много меньше, чем длина волны используемого излучения, что всегда может быть. Это не значит тем не менее, что отдельные молекулы в кристаллите будут вести себя как независимые. Нормальные колебания полимеров рассмотрены в гл. III; там было показано, что когда в элементарной ячейке имеется более одной цепи, отдельные колебания цепей полимеров расщеплены из-за взаимодействия между цепями.

2. Модели ориентированных полимеров. Так как ориентированные полимеры обычно содержат области с большей или меньшей упорядоченностью и направления цепей, меняясь от места к месту, в целом следуют одному направлению, для того чтобы из экспериментальных данных получить полезные результаты, необходимо принять некоторую подходящую модель, представляющую такое состояние. Простейшим понятием является средний угол ориентации, вводимый, когда полимер рассматривается так, как будто каждая цепь вытянута и включена в угол  $\theta$  около среднего направления оси волокна, но без определенного азимутального направления. Если оптическая плотность, измеренная в случаях, когда электрический вектор падающего луча параллелен или перпендикулярен к оси волокна, равна соответственно  $I_\pi$  и  $I_\sigma$ , дихроизм полосы равен  $I_\pi / I_\sigma$ . Если момент перехода нормального колебания параллелен оси волокна, то дихроизм равен<sup>53</sup>

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = 2 \operatorname{ctg}^2 \theta,$$

тогда как для перпендикулярно поляризованных полос

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - \sin^2 \theta}.$$

В рассмотренном Фрейзером более общем случае, когда момент перехода образует с осью цепи угол  $\alpha$ , эта зависимость принимает вид

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{2 \operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}{\operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta + (1 + \cos^2 \theta)_2}.$$

Германс в связи с двулучепреломлением целлюлозы, а Фрейзер для расчета степени дихроичности использовали модель, которая для многих полимеров физически значительно более реальна. Предполагается, что часть  $f$  полимеров обладает одноосиальной симметрией, тогда как остальная часть  $1-f$  полностью дезориентирована. Для полимеров в форме

кристаллитов, дающих резкие картины отражения рентгеновских лучей, эта модель может служить очень хорошим приближением. Рентгенограммы вытянутых волокон такого типа часто указывают на дезориентацию кристаллических областей, которая по сравнению со случаем полной ориентации почти не оказывает влияния на дихроизм (см., например, работу<sup>59</sup>). Тем не менее измеренный дихроизм полос, у которых моменты переходов параллельны или перпендикулярны к оси цепи, часто очень невелик, иногда даже порядка 2 : 1. Таким образом, необходимо предположить, что дихроизм уменьшается из-за наличия значительной фракции неориентированного или слабоориентированного материала. Фрейзер<sup>33</sup> показал, что дихроизм полос полимеров в такой модели равен

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{f \cos^2 \alpha + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2} f \sin^2 \alpha + \frac{1}{3}(1-f)}$$

Бир<sup>60</sup> рассмотрел общий вопрос: могут ли все полимеры быть представлены таким образом, что значение  $f$ , дающее правильную величину дихроизма для одного значения  $\alpha$ , будет верно и для других. Он нашел, что это справедливо в случае ориентации типа волокон, а также при определенных условиях для некоторых других типов. Для этих полимеров можно использовать также понятие среднего угла ориентации, которое связано с частью  $f$ , соответствующей другой модели, соотношением

$$f = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta.$$

(Это соотношение получено Фрейзером<sup>61</sup>. В уравнении Бира допущена ошибка, учет которой приводит к тому же результату.) Деление полимеров на части совершенно ориентированных и полностью неупорядоченно

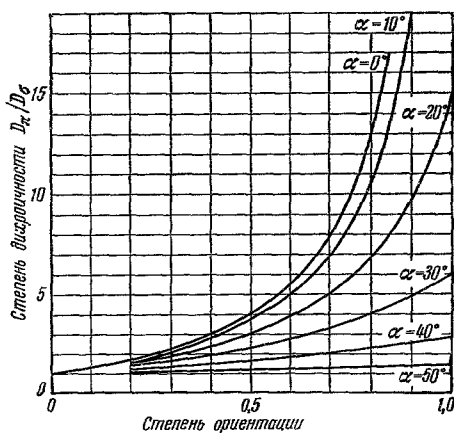


Рис. 8. Зависимость дихроизма  $D_{\pi}/D_{\sigma}$  от степени ориентации цепей в полимерах при различных значениях  $\alpha$ —угла между моментом перехода и осью цепи.

Остальная часть молекул предполагается полностью дезориентированной (Бэмфорд, Эллиот, Хэнби<sup>62</sup>)

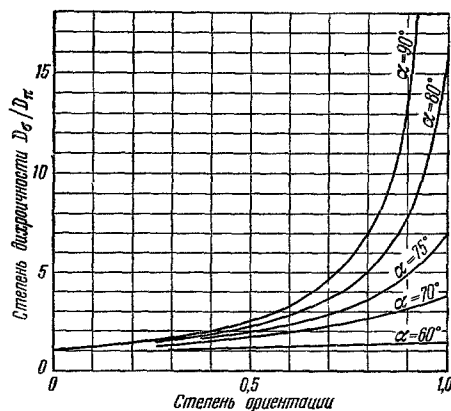


Рис. 9. То же, что на рис. 8 для значений  $D_{\sigma}/D_{\pi}$  при углах  $\alpha$  между 60 и 90°<sup>62</sup>

расположенных удобно. Бэмфордом, Эллиотом и Хэнби<sup>62</sup> были построены графики зависимости дихроизма от  $f$  при различных значениях  $\alpha$  (рис. 8 и 9). Бир<sup>60</sup> сообщил о найденной зависимости дихроизма от  $f$  и угла меж-

ду осью полимера и вектором момента перехода. Он рассмотрел вопрос об использовании таких графиков для определения структурных параметров по измеренному дихроизму. В недавней заметке Фрейзера<sup>111</sup> определены пределы, в которых должен лежать вектор момента перехода в частично ориентированных волокнах.

Рассматривались и другие модели полимеров, дающие хорошее приближение к реальным полимерам. Для них вычислен дихроизм<sup>62, 109</sup>. При этом предполагается, что оси цепей однородно или другим образом лежат в границах определенного угла. Такие результаты могут быть использованы для расширения возможности применения модели ориентированных неупорядоченностей, но в настоящее время при измерениях дихроизма они вряд ли необходимы.

Использование образцов, обладающих ориентацией типа волокон (моноаксиальной), значительно упрощает интерпретацию данных по измерению дихроизма. Однако это не всегда возможно. Раскатанные или вытянутые пленки полимеров будут иметь больше молекулярных цепей, лежащих в плоскости пленки, чем в других плоскостях. Рассмотрение этого типа ориентации дано в упоминавшихся работах, где приведен крайний случай полностью унипланарной ориентации. Вопрос усложняется из-за того, что те же условия, которые приводят к моноаксиальному распределению цепей полимеров, также могут порождать преимущественные плоскости ориентации самих цепей. Это очень заметно в плоских молекулах, которые образуют слои посредством водородных связей. Такие образцы могут дать ценные сведения<sup>63</sup>, но их интерпретация носит качественный, а не количественный характер.

3. Д и х р о и з м, м о м е н т п е р е х о д а и н а п р а в л е н и я связей у волокнистых материалов. В предыдущем разделе было рассмотрено влияние дезориентации на дихроизм, связанное с направлением момента перехода в каждой молекуле. Если описывать полимерную цепь с помощью колебаний отдельных химических групп, то с каждой цепью будет связан ряд моментов переходов, и возникнет вопрос, можно ли их считать независимыми. В гл. III было показано, что эта степень приближения не объясняет всех полос в спектре полимера. Если через элементарную ячейку кристаллита полимера проходит более одной цепи, многие полосы расщепляются на компоненты, хотя часто случается и так, что естественная ширина полосы слишком велика, чтобы можно было наблюдать расщепление.

Общей формой цепи линейного полимера в кристалле является спираль, в которой одно химическое звено преобразуется в следующее посредством комбинации поворота и трансляции; во многих случаях спираль имеет винтовую симметрию второго порядка. Хиггс<sup>64</sup> рассмотрел колебания спирали и показал, что в случае слабой связи между звеньями дихроизм будет совпадать с дихроизмом, рассчитанным методом суммирования отдельных вкладов в поглощение. Таким образом, если для одного колебания отдельного звена момент перехода образует угол  $\alpha$  с осью спирали ( $z$ ), дихроизм должен быть равен

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = 2 \operatorname{ctg}^2 \alpha.$$

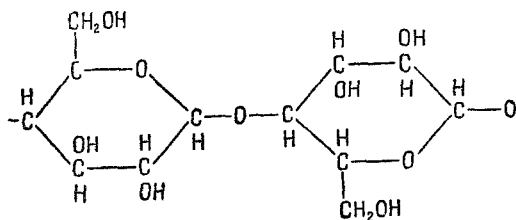
Это совпадает с выражением, данным в п. 2, гл. IV, А, если угол  $\theta$  (угол между осью цепи полимера и средним направлением ориентации) положить равным нулю. Теория Хиггса применима к слабо закрученным спиральям, но, очевидно, его результаты могут быть применены и к спиральям с винтовой симметрией второго порядка в случаях, когда поглощение усреднено по различным положениям цепей в волокне. Тот же результат

должен получиться для бесконечной спирали, в которой остаточное закручивание может быть сделано сколь угодно близким к  $180^\circ$ . Возможно, что рассмотрение моментов переходов при колебаниях различных звеньев может помочь в предсказании дихроизма, но детали характеристик дихроизма спектра потребуют более точной трактовки.

Что касается моментов переходов в элементарных звеньях полимера, то в некоторых случаях они могут быть предсказаны из соображений симметрии (см. гл. III). Для полос, связанных с химически повторяющимися звеньями низкой симметрии (например, в полипептидах), это сделать невозможно. Оказалось, что у колебаний, включающих главным образом движение атомов водорода, моменты переходов имеют направления, предсказанные простыми рассуждениями. Моменты переходов валентных колебаний групп NH и OH приблизительно совпадают по направлению с валентными связями, и в колебаниях  $\text{CH}_2$  дихроизм носит ожидаемый характер. Для подтверждения этого факта полезны исследования с кристаллическими слоями простых соединений известной структуры. Исследования такого рода могут использоваться также для определения направления момента перехода колебаний амидных групп<sup>65, 28, 67</sup>, однако по этому вопросу требуются дальнейшие исследования.

В случае обертонов и комбинационных полос положение менее удовлетворительно. Но если повторяющееся звено обладает высокой симметрией и известна структура полимера, свойства комбинационных полос могут быть предсказаны, как было сделано, например, в случае полиэтилена<sup>40</sup>. Большинство результатов, полученных в области обертонов, носит эмпирический характер. Вопрос этот в последнее время привлекает внимание<sup>62, 61, 68</sup>. Область обертонов представляет большой интерес, так как из-за слишком интенсивного поглощения в основной области некоторыми материалами в форме волокон она является единственной возможностью их исследования.

4. П р и м е н е н и я. (1) *Целлюлоза*. Структура целлюлозы очень интересна с точки зрения технологии, биологии и физической химии. Многочисленные рентгенографические исследования показали, что в пленках или волокнах целлюлозы различного происхождения найдены по крайней мере четыре элементарные ячейки, а изучение инфракрасных спектров<sup>69</sup> показало, что, возможно, необходимо и дальнейшее подразделение. Физическая структура не известна ни у одной формы. У каждой формы в элементарной ячейке содержится две кристаллографически не связанные цепи, и хотя известно, что повторяющаяся единица в каждой цепи есть единица целлюлозы, соотношение между этими единицами в пределах одной ячейки не известно. Неудивительно поэтому, что расположение водородных связей O—H...O, ответственных за образование структуры, также неопределенно.



Целлюлоза I обнаружена в естественных структурах, таких как волокна рами, в клетках морских водорослей и бактериальной целлюлозе. При обработке целлюлозы I водным NaOH образуется некоторое количество целлюлозы II. Эта форма находится также в целлюлозах, которые рас-

творялись, а затем восстанавливались, например, в процессе образования вискозы или при гидролизе ацетата целлюлозы. Целлюлоза III получается из I или II обработкой жидким аммиаком при  $-50^{\circ}\text{C}$  или безводным этиламинол. Инфракрасные спектры целлюлозы III, полученной из I и II, отличаются друг от друга<sup>69</sup>.

Спектры этих форм целлюлозы не совпадают в области валентных частот ОН. Эти различия еще больше усложняются тем фактом, что аморфные и кристаллические области тоже отличаются друг от друга. Ситуация значительно проясняется, если применить дейтерозамещение гидроксильных групп. Способность целлюлозы взаимодействовать с тяжелой водой измерялась денситометрическим, а также спектрометрическим методами. При этом некоторые ранние результаты не согласовывались между собой, т. е. не было обращено внимания на то, что во влажном воздухе происходит очень быстрое восстановление дейтерированных групп. Алмин<sup>70</sup> показал, что если не приняты меры предосторожности для устранения влажности, пленка целлюлозы, полученная при гидролизе триацетата целлюлозы, под действием NaOD (поэтому практически не содержащая групп ОН) восстанавливается в течение времени регистрации спектра. Однако спектр в области колебаний OD можно зарегистрировать, если принять соответствующие меры; было найдено, что спектр состоит по крайней мере из четырех разделенных пиков. Ранее Браун, Холлидей и Троттер<sup>71</sup> нашли, что спектр целлюлозы I, полученной из *valonia ventricosa*, имеет в области колебаний ОН пять пиков. Алмин обнаружил, что у восстановленной целлюлозы, содержащей малое количество групп OD, сохраняется валентное колебание OD, похожее на валентное колебание ОН восстановленной целлюлозы, содержащей малое количество ОН. Различие частот этих двух полос обусловлено большей массой атома дейтерия.

В гл. IV, п. Б детально рассмотрены экспериментальные работы Марринена и Менна по дейтерированию ОН-групп в целлюлозе<sup>72, 73</sup>, но имеет смысл остановиться на этом и здесь, так как в этих работах показано, каким образом использование поляризованной инфракрасной радиации помогает устранить некоторые трудности. Как уже отмечалось, кристаллические области в полимерах обычно ориентированы значительно выше, чем более аморфные части. При работе с поляризованной радиацией желательно иметь хорошо ориентированные образцы, поэтому следует добиваться того, чтобы можно было наблюдать спектр только кристаллических областей. Как и следовало ожидать, помещение целлюлозы в парь  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к замещению атомов водорода сначала в аморфных областях, и в процессе протекания реакции спектр в области  $3\mu$  приближается к спектру кристаллических частей. Выход реакции заметно падает после того, как продейтерированы все аморфные части. Однако если реакция может идти достаточно долго (требуемое время может быть сокращено погружением целлюлозы в жидкость  $\text{D}_2\text{O}$ ), то будут затронуты части кристаллической области. Если теперь поместить образец в парь  $\text{H}_2\text{O}$ , в аморфных частях дейтерий быстро заместится водородом, и можно будет наблюдать спектр малой части кристаллической целлюлозы, содержащей группы OD. Это удобно еще потому, что оптическая плотность образца (которая часто бывает слишком высока для точных измерений в области колебаний OD) может быть уменьшена до подходящей величины.

По отсутствию частот колебаний свободных ОН было показано, что в целлюлозе I, II и по крайней мере одного из видов целлюлозы III в кристаллических областях все гидроксильные группы соединены водородными связями<sup>69, 73</sup>. Предполагается, хотя это и не известно с определенностью, что каждый остаток в повторяющейся единице целлюлозы связан с другим винтовой осью второго порядка. В каждом остатке имеются три гидрс-

ксильные группы, так как две цепи в элементарной ячейке кристаллографически не связаны; в асимметрической ячейке имеется шесть таких групп. Можно ожидать поэтому в общем случае существование шести различных типов водородных связей. При определенных обстоятельствах, однако, их может быть только три, а частоты колебаний некоторых связанных групп ОН из-за всяких случайных причин могут оказаться неразличимыми.

При сопоставлении числа пиков валентных колебаний ОН и NH с соответствующим числом водородных связей необходима осторожность, так как в некоторых случаях выводы, полученные этим путем, совершенно не согласуются со структурой, определенной другими и притом вполне надежными методами. Однако когда химические и кристаллографические данные приводят к неоднозначности, разумно попытаться интерпретировать пики ОН таким путем. В то же время необходимо убедиться, не вызвано ли появление по крайней мере

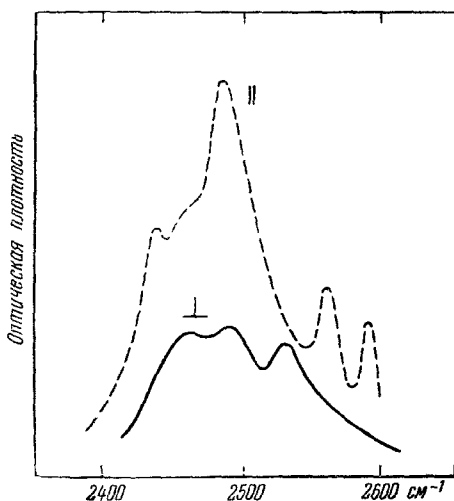


Рис. 10. Дихроизм кристаллической части волокон рами с частично дейтерированными гидроксильными группами.

Сплошная линия — электрический вектор перпендикулярен к оси волокна. Пунктирная линия — электрический вектор параллелен оси волокна (Цубой<sup>74</sup>)

нескольких пиков другими факторами. Менн и Марринен<sup>69</sup> показали, что в целлюлозе II спектры ОН и OD одинаковы; и действительно, является ли дейтерирование полным или частичным, частота каждого пика уменьшается на одну и ту же величину. Это свидетельствует о том, что ни одна полоса не обусловлена ни комбинацией с негидроксильными колебаниями, ни связью между двумя цепями в элементарной ячейке. Низкотемпературный спектр целлюлозы III таков же, как и при комнатной температуре, если не считать смещения на  $20 \text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот. Поэтому здесь отсутствуют разности частот, связанные с низкочастотными состояниями. Тем не менее вполне вероятно, что пики обусловлены рядом различных водородных связей.

Использование поляризованного инфракрасного излучения параллельно с описанной выше техникой дейтерирования привело к некоторым очень интересным результатам. Цубой<sup>74</sup> исследовал таким методом целлюлозу I (волокна рами) в области спектра  $600\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$ . Из рис. 10, где приведена область поглощения OD, видно, что дихроизм высок и что особенно интенсивна параллельная компонента. В перпендикулярно поляризованном спектре Цубой отмечает лишь один пик  $2527 \text{ см}^{-1}$ . Нам кажется, что следует отметить также полосу  $2462 \text{ см}^{-1}$ , так как ее появление в параллельно поляризованном спектре вызвано присутствием с обеих сторон от нее достаточно сильных параллельных полос. Такая трактовка спектра совпадает с результатами Менна и Марринена<sup>76</sup>, которые обнаружили, что соответствующая полоса ОН  $3309 \text{ см}^{-1}$  поляризована тоже перпендикулярно. Они установили, что применение Цубой водного NaOD к волокнам рами приводит к образованию некоторого количества целлюлозы II, что усложняет спектр. Из рис. 11, где приведен полученный Менном и Марриненом<sup>76</sup> спектр целлюлозы II, опять хорошо виден параллельный и перпендикулярный дихроизмы. Подобные результаты получены при изучении



спектра целлюлозы III, которая имеет, правда, лишь три пика в области ОН, один из которых поляризован преимущественно параллельно.

Эти результаты представляют большой интерес. Даже при оговорках относительно детальной интерпретации валентных колебаний ОН и OD, достаточно определенно можно считать, что часть гидроксильных связей параллельна, а не нормальна относительно направления оси. Менн и Марринен пришли к выводу, что соединяющие водородные связи должны носить межмолекулярный характер и что они соединяют  $O_3$  в одном остатке с  $O_5$  в соседнем, а  $O_2$  — с  $O_6$ .

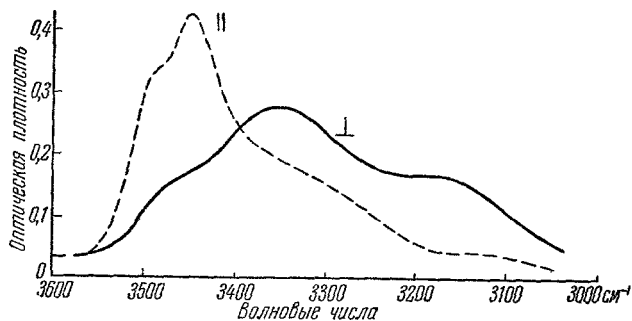
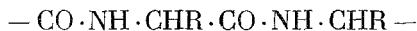


Рис. 11. Дихроизм кристаллической части целлюлозы II (Менн и Марринен<sup>76</sup>).

Цубои<sup>74</sup> наблюдал дихроизм в других областях спектра целлюлозы I. Он предложил для групп  $CH_2OH$  ориентацию, отличающуюся от ориентации в модели Мейера и Миша<sup>75</sup>. Его вывод основан на поведении дихроизма в области валентных колебаний СН. Полосы  $2851$  и  $2967\text{ см}^{-1}$ , которые он относит к колебаниям группы  $CH_2$  «в фазе» и «вне фазы», соответственно характеризуются поляризацией параллельно оси цепи (волокна). Для предложенной ориентации биссектриса угла  $HCH$  и связь  $H...H$  образуют с осью цепи угол  $45^\circ$ . В волокне это должно приводить к тому, что оба колебания  $CH_2$  параллельны. Однако в соответствии с такой схемой дихроизм должен быть равен 2, однако наблюдаемый дихроизм много выше: при электрическом векторе, перпендикулярном к оси цепи, полосы практически не проявляются. Менн и Марринен<sup>76</sup> установили, что увеличение числа полос, вероятно, может быть связано с взаимодействием различных связей СН в асимметричном звене, так что вопрос об ориентации групп  $CH_2OH$  окончательно еще не решен.

(2) *Синтетические полипептиды*. Синтетические полипептиды с длинными цепями типа



прежде всего очень интересны из-за своей близости к протеинам. Они могут быть получены со всеми идентичными группами R (при значительном разнообразии выбора) или как более или менее беспорядочные сополимеры двух или более таких групп. Кроме того, они могут образовывать правые или левые антиаморфные формы или смеси их. Изучение инфракрасных спектров таких веществ также имеет значение для изучения их структуры и поведения.

Спектроскопические исследования инфракрасных спектров при поляризованном излучении впервые были предприняты Эмброузом и Хэлби<sup>77</sup> на поли- $\gamma$ -метил-L-глутамате ( $R = -(CH_2)_2CO \cdot OCH_3$ ). Было показано, что валентное колебание  $NH$   $3300\text{ см}^{-1}$  обладает п а р а л л е л ь н ы м

дихроизмом. Такой же результат был получен для карбонильной связи,  $1654 \text{ см}^{-1}$ . Он, правда, несколько неожидан, так как те же полосы в ориентированном образце нейлона носят перпендикулярный характер<sup>53</sup>, а сходство между химической структурой основы полипептида и цепи нейлона очевидно. Было сделано предположение, что полипептидная цепь свернута, и при этом отмечалось, что аналогичные дихроичные эффекты обнаружены при изучении  $\alpha$ -кератина. Астбери и Стрит<sup>78</sup> на основании совсем иных наблюдений предположили, что в  $\alpha$ -кератине полипептидные цепи свернуты. Параллельный дихроизм объясняется существованием частичных видов свертывания, когда полипептидная цепь образует серию семи-членных колец, связанных водородными связями  $\text{NH}\dots\text{O}$ . Эта система такова, что связи  $\text{NH}$  и  $\text{CO}$  образуют с осью цепи угол, достаточно маленький, чтобы был возможен параллельный дихроизм, если моменты перехода совпадают с валентными связями. Дифракция рентгеновских лучей показывает, однако, что этот частичный вид свертывания не обнаруживается

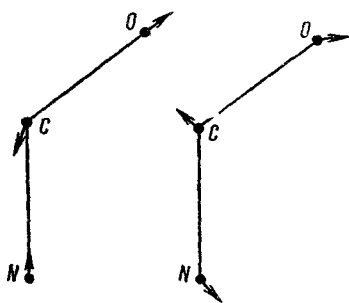


Рис. 12. Колебания амидной группы (Фрейзер и Прайс<sup>82</sup>).

в свернутых ( $\alpha$ ) синтетических полипептидах. Число возможных свернутых форм обсуждалось различными авторами, но устойчивой формой является  $\alpha$ -спираль, впервые описанная Полингом, Кори и Брэнсоном<sup>79</sup>. Дихроизм свернутых полипептидов исследовался более подробно на высокоориентированных образцах. Это сделано частично на примере поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамата, в котором  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (см. работы<sup>80, 81</sup>). Обнаружено, что в спектре этого полимера дихроизм валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$  много ниже, чем дихроизм, соответствующий полосе  $\text{NH}$ . Сначала этот факт было трудно согласовать со схемой связей в  $\alpha$ -спирали, где связи  $\text{C}=\text{O}$  образуют с осью спирали приблизительно равные углы ( $12^\circ$ ). Однако Фрейзер и Прайс предположили, что валентное колебание карбонила в пептидной группе вызывает движение атома азота и заряд переносится на такое расстояние, что момент перехода образует со связью  $\text{C}=\text{O}$  угол около  $20^\circ$ , отклоняясь в сторону направления связи  $\text{CN}$ <sup>82, 83</sup>. Измерения спектров ряда соединений с известной структурой являются экспериментальными доказательствами этого<sup>65, 28</sup>. Количественного объяснения наблюдаемого дихроизма все еще не дано<sup>59</sup>, а определение направления момента перехода валентного колебания  $\text{NH}$  лишь подчеркивает, что между различными данными все еще существует расхождение.

По Фрейзеру и Прайсу пептидная группа в первом приближении рассматривается как изогнутая трехатомная молекула, в которой колебания, растягивающие связь, соответствуют движениям «в фазе» и «вне фазы» (рис. 12). Карбонильное колебание  $1660 \text{ см}^{-1}$  обладает наибольшей частотой и представляет собой колебание «вне фазы». Ясно, что момент перехода при этом стремится лежать ближе к направлению связи  $\text{CN}$ . Это колебание имеет частоту, близкую к частоте плоского деформационного колебания  $\text{NH}$ , связано с ним и вызывает появление двух частот  $1550$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$ , полосы которых хорошо известны в спектрах полипептидов и протеинов. Доказательство этому дают эксперименты, в которых дейтерированная группа  $\text{NH}$ . Ленорман<sup>84, 85</sup> нашел, что в этом случае колебание с частотой  $1560 \text{ см}^{-1}$  отсутствует, а имеется новая частота  $1460 \text{ см}^{-1}$  — частота внефазового валентного колебания пептидной группы, которое теперь уже не связано с деформационными колебаниями  $\text{NH}$ , так как последнее из-за дейтерирования обладает меньшей частотой. Частота колебания  $\text{NH}$  должна состав-

лять приблизительно  $1130\text{ см}^{-1}$ ; однако ближайшая полоса, которая проявляется при дейтерировании группы NH, значительно ниже (см. <sup>86</sup>).

Эти вопросы рассмотрены достаточно подробно, так как показывают значение измерений дихроизма, а также трудности их количественного использования. В синтетических полипептидах такие измерения очень хорошо подтверждают существование вытянутых ( $\beta$ -)конфигураций<sup>87</sup>, предполагаемых по аналогии со структурой  $\beta$ -кератина, предложенной Астбери и обнаруженной ранее всего рентгеновским методом<sup>88</sup>. Для приготовленных и в соответствующих условиях ориентированных образцов

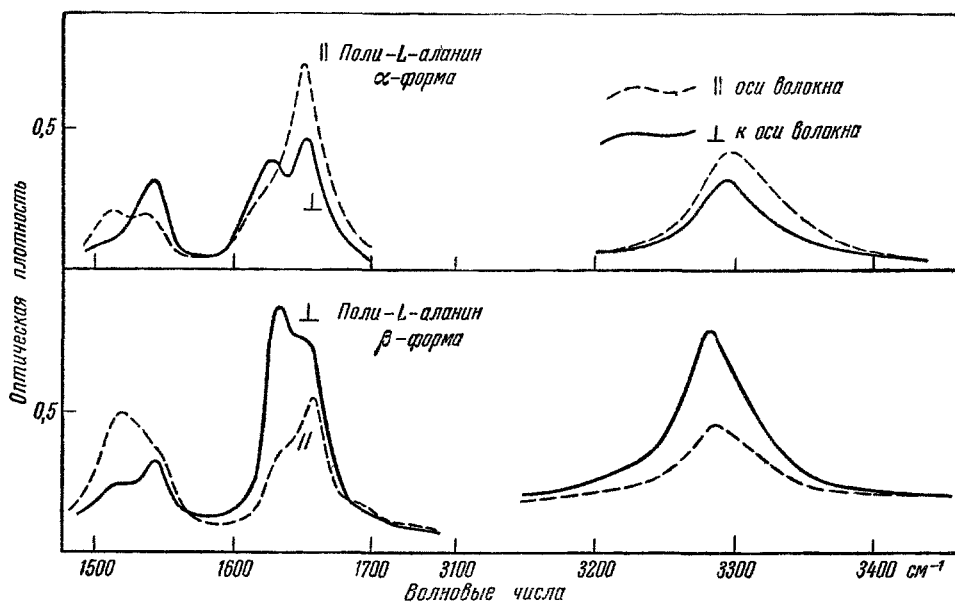


Рис 13 Спектры  $\alpha$ - и  $\beta$  форм пленок поли-*L*-аланина при поляризованной радиации.

получены спектры, в которых валентные колебания NH и CO, как и для нейлона, обладают перпендикулярным дихроизмом. Это свидетельствует о том, что пептидные группы ориентированы так же, как в нейлоне. Оказалось возможным приготовить ориентированные пленки одного и того же полипептида в  $\alpha$ - либо в  $\beta$ -форме. На рис. 13 в качестве примера приведены поляризованные спектры поли-*L*-аланина ( $R = \text{CH}_3$ ). Ни один из спектров не соответствует целиком одной из форм; это подтверждается формой карбонильной полосы, частота которой, как показывают исследования многих различных полипептидов, в  $\beta$ -форме на  $25\text{ см}^{-1}$  ниже, чем в свернутой конфигурации<sup>80,89</sup>. Из рис. 13 видно, что для каждой сильной пептидной полосы в различных конфигурациях характерен обратный дихроизм.

Хотя карбонильные полосы полипептидных цепей в  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах расположены в достаточно хорошо разделенных областях, известно, что полоса  $1655\text{ см}^{-1}$  обнаружена не только для конфигураций  $\alpha$ -спирали. Так, коллаген, полипролин и полисаркозин имеют карбонильные полосы с близкой частотой, а они определенно не характеризуются  $\alpha$ -формой. Недавно получено доказательство того, что неориентированные состояния полипептидных цепей тоже имеют полосы с той же или очень близкой к ней частотой<sup>90</sup>.

Так как иногда трудно изготовить тонкие образцы, необходимые для получения сильных основных полос пептидной группы, удобно производить наблюдения в области обертонов, где могут быть использованы

значительно более толстые образцы. В этой области также можно различать две формы цепей синтетических полимеров (рис. 14). Полоса  $4850\text{ см}^{-1}$  (перпендикулярная в  $\alpha$ - и параллельная в  $\beta$ -структурах) связывается с колебаниями NH, так как она исчезает при дейтерировании этой группы. То же самое справедливо для параллельной полосы  $4510\text{ см}^{-1}$  и для недихроичной полосы  $4600\text{ см}^{-1}$  ( $\alpha$ ). Эти две полосы связывались<sup>3</sup> с колебаниями CO, но эффект дейтерирования показывает, что это ошибочно<sup>91, 92</sup>. Вопрос о происхождении той и другой полос в области обертонов обсуждался Фрейзером<sup>61</sup> и Гехтом и Вудом<sup>68</sup>. В работе Гехта и Вуда показано, насколько опасно предположение о том, что полоса, обнаруженная в простом амиде, должна иметь ту же природу, что и полоса в полипептиде с той

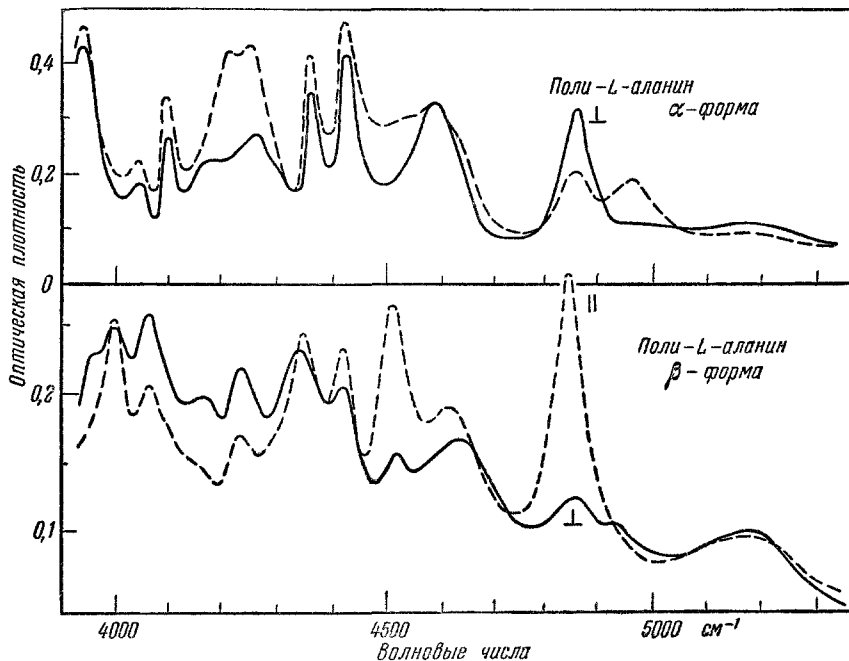


Рис. 14. Спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм волокон поли-L-аланина в области обертонов при поляризованной радиации (Эллиот, Хэнби, Малкольм<sup>91</sup>).

же или близкой частотой. Авторы обнаружили, что в *N*-метилформамиде полоса  $4550\text{ см}^{-1}$  не исчезает при *N*-дейтерировании; они пришли к выводу, что полоса  $4600\text{ см}^{-1}$  в полипептидах не связана с колебанием NH.

(3) *Белки — волокна*. Измерения дихроизма валентных колебаний групп NH, соединенных водородной связью, в ориентированных образцах  $\alpha$ -кератина, миозина и тропомиозина показывают, что дихроизм носит параллельный характер<sup>93</sup>, и подтверждают интерпретацию рентгенограмм, предложенную Астбери, согласно которой полипептидные цепи в этих фибриллярных белках свернуты. Характер дихроизма показывает, что предположенное Астбери и Беллом<sup>94</sup> частичное свертывание неправильно, так как в этой модели группы NH, соединенные водородной связью, не должны проявлять заметный параллельный дихроизм.

Изучение поляризованных инфракрасных спектров представляет собой прямой метод установления различия между вытянутыми и свернутыми формами фибриллярных белков, причем критерий таков же, как и в случае синтетических полипептидов (см. выше). Классический эксперимент Астбери по растягиванию распаренного волоса показывает, что

по рентгенограммам можно судить об изменении формы от свернутой до вытянутой. Поляризованные инфракрасные спектры подтверждают эти результаты. Об этом можно судить по изменениям дихроизма пептидных полос, что было установлено для полос в области обертонов<sup>96</sup>. Эти эксперименты показали также, что ни одна форма не является полностью  $\alpha$ - или  $\beta$ -формой, а так как рентгенограммы свидетельствуют о том, что должна иметь место лишь одна какая-нибудь форма, необходимо предположить, что на инфракрасные спектры влияет некоторое количество материала, недостаточно кристаллического для того, чтобы давать четкую картину дифракции рентгеновских лучей.

Дихроизм, наблюдавшийся для волокна коллагена и вытянутой желатинины<sup>14, 3</sup>, дает простой критерий, с помощью которого можно обсудить возможные модели для коллагена<sup>97</sup>. Этот дихроизм качественно, но не количественно подобен дихроизму, обнаруженному в вытянутых полипептидах,  $\beta$ -кератине, шелке и т. д. Достаточно отметить, что общепризнанные модели для структуры коллагена (построенные на основании рентгенографических данных) правильно предсказывают дихроизм<sup>97, 98, 106</sup>.

(4) *Белки — глобулярные и кристаллические.* Если в свернутых синтетических полипептидах структурной единицей является  $\alpha$ -спираль, то значительный интерес представляет вероятность обнаружить ту же структуру в природных белках, часть которых имеет карбонильные полосы поглощения  $1660 \text{ см}^{-1}$  и которые поэтому могут содержать  $\alpha$ -спирали. Из-за определенных особенностей рентгенограмм имеются некоторые причины полагать, что такие белки, как гемоглобин, рибонуклеоза, инсулин и миоглобин представляют собой стержнеобразные структуры. Если это  $\alpha$ -спирали, которые при образовании всех водородных связей представляют собой достаточно жесткие стержни, можно ожидать, что они будут упаковываться параллельно друг другу и в спектре может быть обнаружен значительный дихроизм. Исследовались спектры в области обертонов монокристаллов трех первых белков, но при этом был обнаружен слабый дихроизм<sup>99, 100, 20</sup>. Тип дихроизма совпадает с дихроизмом стержнеобразной структуры. Совершенно ясно, что эти кристаллы не состоят из параллельных  $\alpha$ -спиралей; без сомнения, в этой форме находится достаточно большая часть белка.

Проявление карбонильной полосы до  $1630 \text{ см}^{-1}$  при денатурации<sup>100</sup> первичных белков не является убедительным доказательством их  $\alpha$ -спиральной конфигурации. Как отмечалось выше, полоса  $1660 \text{ см}^{-1}$  проявляется в полипептидах в разориентированном состоянии<sup>90</sup>.

## Б. Кристаллическость полимеров

1. Полосы кристаллических и аморфных полимеров. В течение ряда лет было известно, что хотя в общем случае спектр полимера не меняется сильно при изменении степени кристаллическости, тем не менее имеется несколько полос, интенсивности которых зависят от состояния полимера. Первым примером может служить полоса  $728 \text{ см}^{-1}$  в спектре расплавленного полиэтилена, которая развивается, если полимер становится кристаллическим<sup>52</sup>. Объяснение этого явления обсуждалось в п. Б гл. III. Мокел и Холл<sup>101</sup> сообщили об изменениях в инфракрасном спектре полихлоропрена, связанных с кристаллическостью. При исследованиях поляризованных спектров ориентированного полимера время от времени отмечается, что для некоторых полос наблюдается очень высокий дихроизм, а при одном из положений поляризатора полоса может полностью исчезнуть. Такие эффекты отмечались для полосы полиэтилена  $731 \text{ см}^{-1}$ <sup>53</sup> и в области обертонов<sup>102</sup> в поливиниловом

спирте<sup>53</sup>, полихлоропрене<sup>101</sup> и каучуке<sup>103</sup>. Так как рентгенография ясно показывает, что кристаллиты в вытянутых волокнах этих и других полимеров хорошо ориентированы, естественно связать эти полосы с кристаллической частью полимера. Даже если дезориентация кристаллитов соответствует среднему углу с осью волокна в  $10^\circ$ , степень дихроизма для перпендикулярных полос составляет 15 : 1, а для параллельных полос эта величина должна быть много большей. Так как дезориентация кристаллитов в ориентированных волокнах часто много меньше  $10^\circ$ , понятно, почему при соответствующем положении поляризатора могут исчезать кристаллические полосы. Эффекты дихроичности,

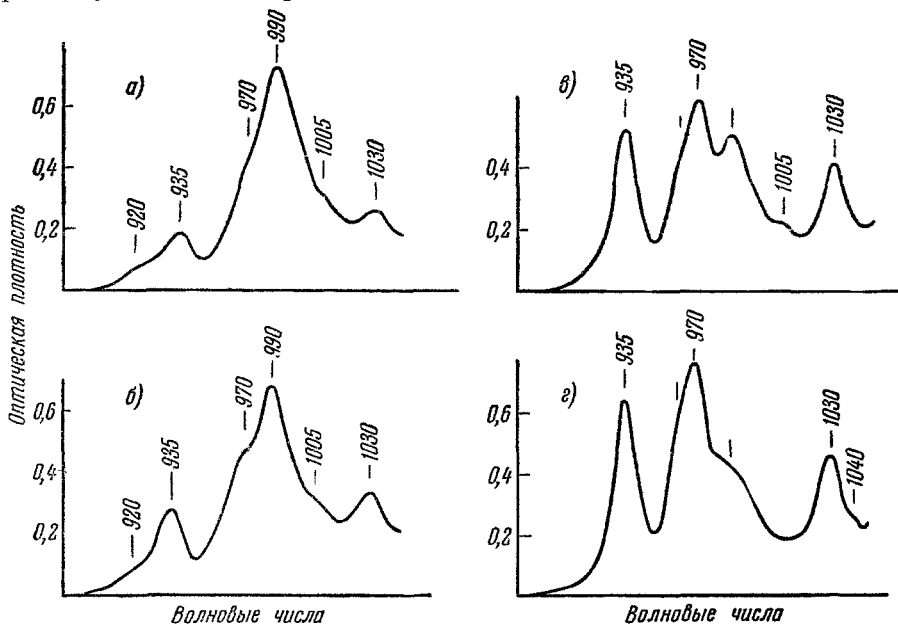


Рис. 15. Спектр шести пленок нейлона.

а) Необработанный (охлажденный) образец, б) нагретый в течение пяти часов при  $160^\circ\text{C}$  образец, в) нагретый в течение пяти часов при  $180^\circ\text{C}$  образец, г) нагретый в течение трех часов при  $205^\circ\text{C}$  образец (Сэндимен и Келлер<sup>104</sup>)

таким образом, могут быть использованы для выявления кристаллических полос.

Большинство полос в спектре полимера связано и с кристаллическими, и с аморфными областями, но некоторые обусловлены лишь аморфными областями. Как объясняется в гл. III, А, п. 2, по-видимому, это—полосы, неактивные из-за симметрии при упорядоченном расположении полимеров с прямыми цепями. Они становятся активными при понижении симметрии из-за свертывания цепей в аморфных областях.

Измерение степени кристалличности в полимерах является важным технологическим приложением инфракрасной спектроскопии. Инфракрасный метод часто значительно быстрее других и особенно удобен, если необходимо выполнить ряд измерений при различных условиях (например, при различных температурах). Характер эффектов, которые могут наблюдаться, видны из рис. 15, где приведены данные, полученные для нейлона-66 Сэндименом и Келлером<sup>104</sup>. Исходная охлажденная пленка, находившаяся в частично аморфном состоянии, подвергалась тепловой обработке, что увеличило степень кристалличности (что было показано серией рентгенограмм); при этом очень заметны изменения в спектре. В процессе

кристаллизации материала усиливаются полосы 935, 970 и 1030  $\text{см}^{-1}$ . В это же время первоначально сильная полоса 990  $\text{см}^{-1}$  становится очень слабой; очевидно, ее можно связать с низкой упорядоченностью (однако, не с полностью аморфным состоянием), в соответствии с рентгеноструктурными данными.

2. Использование полос от кристаллов. Кристаллические полосы используются для измерения степени кристалличности некоторых полимеров. Их недостатком является то, что они не могут быть использованы независимо от других способов измерения степени кристалличности, так как обычно невозможно получить полностью кристаллический полимер, из спектра которого можно было бы получить коэффициент экстинкции кристаллической полосы. Это выполнимо лишь для образца, кристалличность которого определена иным способом, например посредством измерения плотности. Если  $d_s$  — плотность кристаллической формы (что можно получить при рентгенографическом определении размера и формы элементарной ячейки),  $d_l$  — плотность аморфной (жидкой) формы, а  $d$  — плотность образца, для которого степень кристалличности  $X$ , то  $X$  дается соотношением

$$X = \frac{d - d_l}{d_s - d_l}.$$

Как правило, для определения  $d_l$  возможно приготовить полностью аморфный образец.

Примером использования кристаллических полос может служить работа Мейнарда и Мокела по полихлоропрену<sup>105</sup>, в спектре которого появляются заметные полосы 953 и 780  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные кристаллической частью. Так как толщину пленок трудно измерить механически, то за меру толщины пленки была принята оптическая плотность полосы валентного колебания 2940  $\text{см}^{-1}$ . Для измерения толщины могут быть использованы также полосы 1665  $\text{см}^{-1}$  (C=C) и 1450  $\text{см}^{-1}$  (деформационное колебание СН). При этом предполагается, что выполняется закон Бэра, т. е. оптическая плотность кристаллической полосы пропорциональна числу осцилляторов в кристаллических областях, а для калибровочной полосы оптическая плотность пропорциональна числу осцилляторов, независимо от того, находятся они в кристаллической или аморфной области. В соответствии с этим предположением степень кристалличности дается соотношением

$$X = \frac{(\lg I_0/I)_{953}}{(\lg I_0/I)_{2940}} \theta_{2940},$$

где  $\theta_{2940}$  — коэффициент пропорциональности, меняющийся в зависимости от используемой полосы. Найдено, что  $\theta$  существенно зависит от характеристик спектрометра, поэтому необходимо стандартизовать условия. При этих ограничениях  $\theta$  определяется при измерениях на пленке, кристалличность которой была предварительно определена денситометрически, и затем может использоваться для измерений  $X$ . Это предположение оправдывается тем фактом, что последующие измерения  $X$  очень хорошо согласуются с независимыми денситометрическими измерениями. Другими словами, было найдено, что  $\theta$  постоянно (для данного спектрометра), по крайней мере в пределах степени кристалличности от 0,38 до 0,13.

Сэндимен и Келлер<sup>104</sup> при исследовании полиамидов с помощью инфракрасной и рентгеновской техники обсудили ряд практических и теоретических вопросов в связи с измерением кристалличности полимеров. Они установили, что истинная оптическая плотность полосы в образце с ориентацией типа волокна (моноаксиальной) может быть определена при измерениях поглощения излучения, поляризованного параллельно

или перпендикулярно к оси волокна. Оптическая плотность, получаемая для произвольно ориентированного полимера той же толщины, равна  $\frac{1}{3} \left[ (\lg I_0/I)_{\parallel} + 2 (\lg I_0/I)_{\perp} \right]$ .

Даже при использовании внутреннего стандарта при определении толщины будет возникать ошибка, если направления моментов перехода полос, используемых для измерения толщины и определения кристалла, образуют различные углы с осью волокна. В этом случае должно быть сделано предположение относительно влияния ориентации. Для полимеров, полученных отливкой из раствора, возможна некоторая степень преимущественной ориентации в плоскости. Конечно, она не будет обнаружена в измерениях, при которых поляризованное излучение падает на пленку нормально. В таких случаях, по-видимому, необходимо учитывать направление момента перехода у полос, выбранных для измерения степени кристалличности.

3. Использование полос от аморфных полимеров. Применение инфракрасных спектров для установления степени аморфности полимеров с помощью прямого, независимого метода, стимулировалось работами Миллера и Уиллиса<sup>46</sup>. Некоторая неопределенность, связанная с влиянием ориентации на кристаллические полосы, может не учитываться, так как эти влияния сказываются очень мало на аморфных полосах. Такие полосы часто весьма слабы, поэтому можно использовать пленки с толщиной, достаточной для измерений механическими способами. После идентификации соответствующей аморфной полосы необходимо измерить ее поглощение в полностью аморфном образце известной толщины. Эти результаты затем могут быть использованы непосредственно для определения степени аморфности других образцов.

Полимеры, конечно, полностью аморфны в расплавленном состоянии, но лучше производить измерения над полностью аморфными образцами при комнатной температуре, так как при изменении температуры образца может меняться коэффициент поглощения. Часто оказывается эффективным охлаждать расплавленный полимер в жидком азоте, а если это не приводит к желаемому результату, можно добиться нужного результата  $\beta$ -облучением расплавленного полимера, что способствует охлаждению без рекристаллизации. Другой предложенный метод заключается в применении образца того же полимера с низким молекулярным весом, который легко может быть получен в аморфной форме при комнатной температуре, тогда как то же соединение с более высоким молекулярным весом кристаллично.

Определение степени аморфности полиэтилена, терефталата полиэтилена и политетрафторэтилена было описано Миллером и Уиллисом. Для полиэтилена подходящей оказалась широкая аморфная полоса ( $1305 \text{ см}^{-1}$ ) (верное колебание группы  $\text{CH}_2$ , включающее несколько метиленовых групп и присутствующее в спектре жидких углеводородов, состоящих по крайней мере из пяти метиленовых групп). В качестве стандарта использовался либо аморфный полиэтилен, либо жидкий длинноцепочечный углеводород. При определении степени аморфности полиэтилена в пределах от 0,1 до 0,9 обнаружено очень хорошее совпадение с данными рентгенографического метода. Этот результат замечателен в том отношении, что минимальные размеры кристаллитов не могли быть одинаковыми при исследованиях тем и другим методом. Вполне возможно, что такое хорошее совпадение не будет обнаружено для других полимеров.

Для политетрафторэтилена использовалась полоса  $770 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае для измерения толщины вместо механического метода применялся внутренний стандарт. Использовался обертона интенсивного валентного



колебания  $\text{CF}_2$ . Политетрафторэтилен очень кристаллический и для полностью аморфного образца измерения должны быть проделаны при  $360^\circ$ . В случае этого полимера, который по стерическим причинам свертывается в спираль<sup>56</sup>, цепи остаются достаточно вытянутыми даже при такой температуре, и, следовательно, увеличение температуры не ведет почти ни к каким изменениям в спектре, кроме исчезновения кристаллических полос. Малая степень аморфности политетрафторэтилена позволяет экстраполировать к нулю кривую зависимости плотности от степени аморфности при значении плотности в 2,35. Это очень хорошо совпадает со значением плотности кристаллических частей, рассчитанным по данным о размерах элементарной ячейки (Банн и Хоуэллс<sup>56</sup>).

Интересные результаты были получены при исследовании полиэтилен-терфталата, когда измерениями над вытянутыми волокнами со значительной степенью ориентации было показано значение аморфных полос.

4. Д е й т е р о б м е н. В полимерах, содержащих атомы водорода, которые легко замещаются на дейтерий (NH и OH), можно измерить

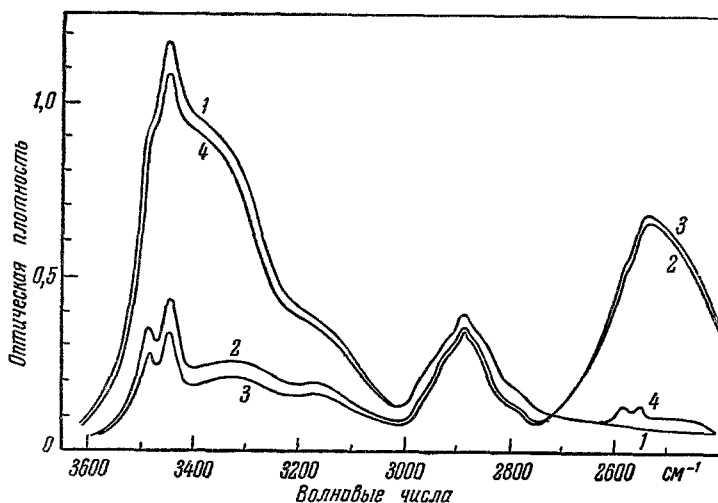


Рис. 16. Спектры пленки вискозы, обработанной  $\text{D}_2\text{O}$ .

1 — сухая недейтерированная вискоза; 2 — дейтерированная в течение четырех часов в парах  $\text{D}_2\text{O}$ ; 3 — дейтерированная в течение четырех часов в жидкости  $\text{D}_2\text{O}$ ; 4 — восстановленная в жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  в течение четырех часов (Менн и Марринен,<sup>72</sup>).

величину, которая вполне определенно связана с кристаллическостью, а именно долю групп, которые легко взаимодействуют с водой. В гл. IV. п. А было отмечено, что в целлюлозе, например, скорость обмена групп OH с  $\text{D}_2\text{O}$  сначала велика, а затем падает до совсем малого значения. Эта реакция исследовалась спектроскопически Менном и Марриненом<sup>72</sup>, которые нашли, что помещение пленки вискозы в пары  $\text{D}_2\text{O}$  на пять минут достаточно для снижения сильного пика OH более чем на половину его первоначальной интенсивности. При этом появляется сильная полоса OD. Для бактериальной целлюлозы фракция дейтерированного материала оказалась значительно ниже, в соответствии с большей кристаллическостью этого материала. На рис. 16 приведены данные по обмену вискозы с  $\text{D}_2\text{O}$  в течение более длительного времени. Можно отметить, что в оставшейся полосе OH структура более заметна, чем в первоначальной, и значительно лучше выражена, чем во вновь полученной полосе OD  $2500\text{ см}^{-1}$ . Спектр оставшихся групп OH связан с наиболее кристаллической частью вещества, а спектр OD — с наименее упорядоченной частью полимера. Однако

при погружении вискозы в жидкость  $D_2O$  на несколько часов малая фракция «кристаллических» групп ОН может подвергнуться обмену, а при погружении в воду эти группы (теперь уже OD) восстанавливаются последними; поэтому в области  $2500\text{ см}^{-1}$  появляются полосы кристалла. Эта техника использовалась при исследовании спектров кристаллической целлюлозы (гл. IV, А, п. 4 (1)). Очевидно, из относительной интенсивности полос групп ОН и OD могут быть получены данные о фракциях целлюлозы, наиболее доступных для дейтерирования, но не независимо от других методов, так как нельзя предполагать, что коэффициенты экстинкции на один моль одинаковы для обеих полос. Однако по измерениям способности к дейтерированию, основанным на денситометрических измерениях, Менн и Марринен определили отношение этих величин.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе по спектрам полимеров намечается два направления. В одном основное внимание уделяется получению данных о структуре полимеров (положение атомов, степень упорядоченности, химические связи и т. д.), и при этом используются детали спектра. В другом рассматриваются полосы поглощения; основной интерес представляет их происхождение, даже если структура соединения уже определена другими методами. В связи с этим можно напомнить, что хотя структура кристаллических частей полиэтилена была известна в 1939 г., инфракрасный спектр этих же кристаллитов являлся предметом обсуждения в нескольких более поздних больших статьях. Обе точки зрения оправдывают себя. Эмпирический подход необходим так же, как фундаментальные исследования. Спектры полимеров при их детальном рассмотрении оказываются весьма сложными. Теория же показывает, что в своей основе они должны быть достаточно просты. Поэтому полезно, что намного раньше было достигнуто полное понимание некоторых значительно более простых полимеров. Возможно, что эмпирические методы будут использоваться при исследованиях полимеров, для которых структура неизвестна или неопределенна. Часто наиболее полезная роль, которую может сыграть инфракрасная спектроскопия, заключается в дополнении ее другими методами исследования, особенно рентгенографией. Это особенно справедливо, когда рассматривается структура (кристаллического и аморфного) полимера в целом. При этом может быть получено много важных данных.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Bunn and E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. A189, 39 (1947).
2. P. Holliday, Nature (London) 163, 602 (1950).
3. E. Ambrose and A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A206, 206 (1951).
4. B. R. Malcolm, J. Sci. Instrum. 35, 423 (1958).
5. R. Varer, H. R. A. Cole and H. W. Thompson, Nature (London) 163, 198 (1949).
6. C. R. Burch, Proc. Phys. Soc. 59, 41 (1947).
7. K. P. Norris and M. H. F. Wilkins, Disc. Farad. Soc. 9, 360 (1950).
8. K. P. Norris, J. Sci. Instrum. 31, 284 (1954).
9. E. R. Blout, G. R. Bird and D. S. Grey, J. Opt. Soc. Amer. 40, 304 (1950).
10. D. L. Wood, Rev. Sci. Instrum. 21, 764 (1950).
11. K. P. Norris, Research (London) 8, 94 (1955).
12. E. R. Blout and G. R. Bird, J. Opt. Soc. Amer. 41, 547 (1951).
13. K. P. Norris, W. E. Seeds and M. H. F. Wilkins, J. Opt. Soc. Amer. 41, 111 (1951).
14. R. D. B. Fraser, Disc. Farad. Soc. 9, 378 (1950).
15. R. D. B. Fraser, J. Opt. Soc. Amer. 43, 929 (1953).

16. D. H. Anderson and O. E. Miller, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 777 (1953).
17. D. Grey, *J. Opt. Soc. Amer.* **41**, 183 (1951).
18. V. J. Coates, A. Offner and E. H. Siegler, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 984 (1953).
19. V. J. Coates, A. Offner and E. N. Siegler, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 984 (1953).
20. A. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A211*, 490 (1952).
21. M. A. Ford, W. C. Price, W. E. Seeds and G. R. Wilkinson, *J. Opt. Soc. Amer.* **48**, 249 (1958).
22. N. M. Beadle, *Hilger J.* **4**, 3 (1957).
23. A. G. Pfund, *Johns Hopk. Univ. Circ.*, № 4, 13 (1906).
24. A. Elliott and E. J. Ambrose, *J. Nature (London)* **159**, 641 (1947).
25. A. Elliott, E. J. Ambrose and R. B. Temple, *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, 212 (1948).
26. F. de la Provostage and P. Desains, *Ann. Chim. (Phys.)* **30**, 159 (1950).
27. G. K. T. Conn and G. K. Eaton, *J. Opt. Soc. Amer.* **44**, 553 (1954).
28. N. B. Abbott and A. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A234*, 247 (1956).
29. R. Newman and R. S. Halford, *Rev. Sci. Instrum.* **19**, 270 (1948).
30. N. Wright, *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, 69 (1948).
31. A. S. Makas and W. A. Shurcliff, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 998 (1955).
32. E. Charney, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 980 (1955).
33. R. D. B. Fraser, *J. Chem. Phys.* **21**, 1511 (1953).
34. L. Kellner, *Nature (London)* **163**, 877 (1949).
35. L. Kellner, *Proc. Phys. Soc.* **64**, 521 (1951).
36. С. Багавантам, Т. Венкатарайуду, Теория группы и ее применение к физическим проблемам, М., ИЛ, 1959.
37. J. E. Rosenthal and G. M. Murphy, *Revs. Mod. Phys.* **8**, 317 (1936).
38. M. C. Tobin, *J. Chem. Phys.* **23**, 891 (1955).
39. S. Krimm, C. Y. Liang and C. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **25**, 549 (1956).
40. J. R. Nielsen and A. H. Woollett, *J. Chem. Phys.* **26**, 1391 (1957).
41. C. Y. Liang, S. Krimm and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **25**, 543 (1956).
42. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7**, 506 (1939).
43. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **8**, 711 (1940).
44. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **14**, 8 (1946).
45. J. K. Brown and N. Sheppard, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 144 (1950).
46. R. G. Miller and H. A. Willis, *J. Polym. Sci.* **19**, 485 (1956).
47. C. W. Bunn, *Trans. Farad. Soc.* **35**, 482 (1939).
48. L. H. Cross, R. B. Richards and H. A. Willis, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 235 (1950).
49. W. B. Person and G. C. Pimentel, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 532 (1953).
50. R. S. Stein and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **21**, 370 (1953).
51. R. S. Stein and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **22**, 1993 (1954).
52. H. W. Thompson and P. Torkington, *Proc. Roy. Soc. A184*, 3 (1945).
53. A. Elliott, E. J. Ambrose and R. B. Temple, *J. Chem. Phys.* **16**, 877 (1948).
54. M. C. Tobin and M. J. Carrano, *J. Chem. Phys.* **25**, 1044 (1956).
55. S. Krimm, *J. Chem. Phys.* **22**, 567 (1954).
56. C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature (London)* **174**, 549 (1954).
57. C. Y. Liang and S. Krimm, *J. Chem. Phys.* **25**, 563 (1956).
58. R. Newman and R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **18**, 1276 (1950).
59. A. Elliott, *Nature (London)* **172**, 359 (1953).
60. M. Beer, *Proc. Roy. Soc. A236*, 136 (1956).
61. R. D. B. Fraser, *J. Chem. Phys.* **24**, 89 (1956).
62. C. H. Bamford, A. Elliott and W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, New York, Academic Press, 1956.
63. E. J. Ambrose, A. Elliott and R. B. Temple, *Proc. Roy. Soc. A199*, 183 (1949).
64. P. W. Higgs, *Proc. Roy. Soc. A220*, 472 (1953).
65. I. Sandeman, *Proc. Roy. Soc. A232*, 105 (1955).
66. R. Stein, *J. Chem. Phys.* **22**, 734 (1955).
67. R. Newman and R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **19**, 1147 (1951).
68. K. T. Hecht, D. L. Wood, *Proc. Roy. Soc. A235*, 174 (1956).
69. J. Mann and H. J. Marrinan, *J. Polym. Sci.* **32**, 357 (1958).
70. K. E. Almin, *Svensk Papperstidn.* **55**, 767 (1952).
71. L. Brown, P. Holliday and I. F. Trotter, *J. Chem. Soc.*, 1532 (1951).
72. J. Mann and H. J. Marrinan, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 481, 487, 492 (1956).
73. H. J. Marrinan and J. Mann, *J. Appl. Chem.* **4**, 204 (1954).

74. M. Tsuboi, J. Polym. Sci. 25, 159 (1957).
75. K. H. Meyer and L. Misch, Helv. chim. acta 20, 232 (1937).
76. J. Mann and H. J. Marrison, J. Polym. Sci. 27, 595 (1958).
77. E. J. Ambrose and W. E. Hanby, Nature (London) 163, 483 (1949).
78. W. T. Astbury and A. Street, Philos. Trans. A232, 333 (1931).
79. L. Pauling, R. B. Corey and H. R. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. 37, 205 (1951).
80. E. J. Ambrose and A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A205, 47 (1951).
81. C. H. Bamford, L. Brown, A. Elliott, W. E. Hanby and I. F. Trotter, Proc. Roy. Soc. B141, 49 (1953).
82. R. B. D. Fraser and W. C. Price, Nature (London) 170, 490 (1952).
83. W. C. Price and R. D. B. Fraser, Proc. Roy. Soc. B141, 66 (1953).
84. H. Lenormant, Disc. Farad. Soc. 9, 319 (1950).
85. H. Lenormant, Ann. chim. (Paris) (12) 5, 459 (1950).
86. A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A226, 408 (1954).
87. A. Elliott and E. J. Ambrose, Nature (London) 165, 921 (1950).
88. C. H. Bamford, W. E. Hanby and F. Happey, Nature (London) 164, 751 (1949).
89. A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A221, 104 (1953).
90. A. Elliott, W. E. Hanby and B. R. Malcolm, Nature (London) 180, 1340 (1957).
91. A. Elliott, W. E. Hanby and B. R. Malcolm, Brit. J. Appl. Phys. 5, 377 (1954).
92. A. Elliott, W. E. Hanby and B. R. Malcolm (будет опубликовано).
93. E. J. Ambrose, A. Elliott and R. B. Temple, Nature (London) 163, 859 (1949).
94. W. T. Astbury and F. O. Bell, Nature (London) 147, 696 (1941).
95. A. Elliott, Text. Res. J. 22, 783 (1952).
96. K. D. Parker, частное сообщение.
97. R. M. Badger and A. D. E. Pullin, J. Chem. Phys. 22, 1142 (1954).
98. G. B. M. Sutherland, K. N. Tanner and D. L. Wood, J. Chem. Phys. 22, 1621 (1954).
99. A. Elliott and E. J. Ambrose, Disc. Farad. Soc. 9, 246 (1950).
100. E. J. Ambrose and A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A208, 75 (1951).
101. W. E. Mochel and M. B. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4082 (1949).
102. L. Glatt and J. W. Ellis, J. Chem. Phys. 15, 884 (1947).
103. G. B. M. Sutherland and A. V. Jones, Disc. Farad. Soc. 9, 281 (1950).
104. I. Sandeman and A. Keller, J. Polym. Sci. 19, 401 (1956).
105. J. T. Maynard and W. E. Mochel, J. Polym. Sci. 13, 235 (1954).
106. G. N. Ramachandran, J. Chem. Phys. 23, 600 (1955).
107. H. A. Gebbie and C. G. Cannon, J. Opt. Soc. Amer. 42, 277 (1952).
108. D. L. Wood and S. S. Mitra, J. Opt. Soc. Amer. 48, 537 (1958).
109. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys. 28, 1113 (1958).
110. R. D. B. Fraser, J. Opt. Soc. Amer. 48, 1017 (1958).
111. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys. 29, 1428 (1958).

## ЛИТЕРАТУРА ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОЛИМЕРОВ

### И. ПОЛИЭТИЛЕН

1. Возможная новая аналитическая полоса для определения содержания метильных групп в полиэтилене.— E. Barello, C. Mussa, J. Polym. Sci. 13, 402 (1954).
2. Инфракрасный спектр пленки полиэтилена, облученной электронами.— A. Brockes, R. Kaiser, Naturwiss. 43, 53 (1956).
3. Изучение поворотных изомеров галоидполиэтиленов методом инфракрасной спектроскопии.— J. K. Brown, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. A231, 555 (1955).
4. Интерпретация инфракрасных и рамановских спектров *n*-парафинов.— J. K. Brown, N. Sheppard, D. N. Simpson, Philos. Trans. A247(922), 35 (1954).
5. Разложение алифатических diazosоединений триметилборатом: получение разветвленных парафинов с высоким молекулярным весом.— G. D. Bueckley, N. H. Reu, J. Chem. Soc. 3701 (1952).
6. Гидроперекиси в окисленном полиэтилене.— J. D. Burnett, R. G. Miller, H. A. Willis, J. Polym. Sci. 15, 592 (1955).
7. Полоса 720  $\text{cm}^{-1}$  в инфракрасных спектрах кристаллических длинноцепочечных соединений.— D. Charman, J. Chem. Soc. 4489 (1957).

8. Инфракрасный спектр полиэтилена.— L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis. *Disc. Farad. Soc.* 9, 235 (1950).
9. Исследование инфракрасных спектров поглощения полиметилена и продуктов его превращения в 3-мерный полимер.— А. Я. Дринберг, Б. С. Демченко, О. Н. Сеткина, Н. М. Гопштейн, *Ж. прикл. химии (Ленинград)* 30, 120 (1957).
10. Мягкое облучение полиэтилена.— M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 4304 (1954).
11. Инфракрасные спектры полиэтилена и длинноцепочечных *n*-парафинов.— E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 24, 1115 (1956).
12. Исследование инфракрасных спектров. Определение частот  $\text{CH}$  ( $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ ) в парафинах и олефинах при некоторых исследованиях «политенов».— J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. A* 175, 208 (1940).
13. Характеристика разветвлений с короткими цепями в полиэтилене и родственных полимерах.— F. Harlen, W. Simpson, F. B. Waddington, J. D. Waldron, A. C. Baskett, *J. Polim. Sci.* 18, 589 (1955).
14. Инфракрасные спектры сополимеров тетрафторэтилендифторохлорэтилена.— M. Iwasaki, M. Aoki, K. Okuhara, *J. Polim. Sci.* 26, 116 (1957).
15. Свойства полиэтилена марке-50.— R. V. Jones, P. J. Boeke, *Industr. Engng. Chim. (Industr.)* 48, 1155 (1956).
16. Дублет  $13,8 \mu$  в инфракрасном спектре полиэтилена.— R. Kaiser, *Naturwiss.* 42, 483 (1955).
17. Инфракрасные спектры полиэтилена при высоком и низком давлениях и при облучении.— R. Kaiser, *Kolloid. Z.* 148, 168 (1956).
18. Перпендикулярные ориентации в полиэтилене.— A. Keller, *Nature (London)* 174, 926 (1954).
19. Замечание по интерпретации инфракрасной полосы поглощения  $725 \text{ см}^{-1}$  в полиэтилене и ее значение.— A. Keller, J. Sandeman, *J. Polym. Sci.* 13, 511 (1954).
20. Изучение необычной ориентации в полиэтилене с помощью инфракрасной спектроскопии.— A. Keller, J. Sandeman, *J. Polym. Sci.* 15, 133 (1955).
21. Колебания бесконечно длинной цепи из групп  $\text{CH}_2$  и инфракрасный спектр полиэтилена.— L. Kellner, *Nature (London)* 163, 877 (1949); *Proc. Phys. Soc. A* 64, 521 (1951).
22. Инфракрасный дихроизм полосы  $13,8 \mu$  монокристалла  $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$  и полиэтилена.— S. Grimm, *J. Chem. Phys.* 22, 567 (1954).
23. Инфракрасные спектры высокополимеров. II. Полиэтилен.— S. Grimm, C. Y. Liang, G. B. V. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* 25, 549 (1956) (см. перевод в сб. «Физика полимеров», М., ИЛ, 1960, стр. 242).
24. Синтез органических дейтерированных соединений. I. Дейтерополиэтилен.— L. C. Leitch, P. E. Gagnon, A. Cambron, *Canad. J. Res.* B28, 256 (1950).
25. Инфракрасные спектры высокополимеров III. Политетрафторэтилен и полихлортрифторэтилен.— C. Y. Liang, S. Grimm, *J. Chem. Phys.* 25, 563 (1956) (см. перевод в сб. «Физика полимеров», М., ИЛ, 1960, стр. 277).
26. Правила отбора и частоты скелетных колебаний длинноцепочечных полимеров в кристаллическом состоянии.— C. Y. Liang, G. B. V. M. Sutherland, S. Grimm, *J. Chem. Phys.* 22, 1468 (1954).
27. Молекулярный спектроскопический анализ вытянутых и разветвленных углеводородных цепей. Часть 3. Интенсивности полос деформационных колебаний  $\text{CH}$  в парафинах.— H. Luther, G. Czerwonu, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 6, 286 (1956).
28. Влияние кристалличности на полосу  $490 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре полихлортрифторэтилена.— H. Matsu, *J. Polym. Sci.* 21, 331 (1956).
29. Изучение кристалличности полихлортрифторэтилена методом инфракрасной спектроскопии. Часть I. Измерение степени кристалличности.— H. Matsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 30, 593 (1957).
30. Измерение степени кристалличности полихлортрифторэтилена методом инфракрасной спектроскопии.— H. Matsu, *J. Polym. Sci.* 25, 234 (1957).
31. Радиационная химия углеводородных полимеров: полиэтилена, полиметилена и октахозана.— A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, *J. Phys. Chem.* 60, 599 (1956).
32. Применение дициклопентадиенильных производных титана для изучения каталитической полимеризации этилена.— G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chim. e Industr.* 39, 19 (1957).
33. Природа некоторых растворимых катализаторов для полимеризации при низком давлении.— G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *J. Polym. Sci.*, 26, 120 (1957).

34. Вибрационные спектры полиэтиленов и родственных соединений.— J. R. Nielsen, A. H. Woolllett, J. Chem. Phys. 26, 1391 (1957).
35. Определение степени кристалличности и точки плавления полиэтилена с помощью инфракрасных спектров поглощения.— В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, ДАН СССР 95, 109 (1954).
36. Инфракрасные спектры поглощения полиэтилена в связи с вопросом о поворотной изомерии.— И. И. Новак, ЖТФ 25, 1854 (1955).
37. Термодинамические свойства и характерные особенности частот  $\text{CH}_2$  в *n*-парафинах.— W. V. Person, G. C. Pimentel, J. Amer. Chem. Soc. 75, 532 (1953).
38. Инфракрасные спектры цепочечных молекул с формулой  $\text{R}\cdot\text{CO}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_n\cdot\text{COR}'$ . II. Нормальные колебания симметрии  $B_u$ .— H. Primas, H. H. Günthard, Helv. chim. acta 36, 1791 (1953).
39. Фотокаталитическое окисление политена.— A. W. Pross, R. M. Black, J. Soc. Chem. Ind. 69, 113 (1950).
40. Изучение кристаллизации полиэтилена с помощью инфракрасных спектров поглощения.— F. P. Reading, A. Brown, J. Appl. Phys. 25, 848 (1954).
41. Спектр поглощения полиэтилена в ближней инфракрасной области.— K. Rossman, J. Chem. Phys. 23, 1355 (1955).
42. Спектрофотометрические исследования полиэтилена в инфракрасной области.— F. M. Rugg, J. J. Smith, L. H. Wartman, J. Polym. Sci. 11, 1 (1953).
43. Влияние холодного вытягивания на полосу  $13,7 \mu$  в инфракрасном спектре полиэтилена.— F. M. Rugg, J. J. Smith, J. V. Atkinson, J. Polym. Sci. 9, 579 (1952).
44. Спектрофотометрические исследования полиэтилена в инфракрасной области. II. Окисление.— F. M. Rugg, J. J. Smith, R. C. Bacon, J. Polym. Sci. 13, 535 (1954).
45. Молекулярная структура марлекс-полимеров.— D. C. Smith, Industr. Engng. Chem. (Industr.) 48, 1161 (1956).
46. Замещенные хлорсульфинированного полиэтилена и их инфракрасные спектры.— M. A. Smoak, Industr. Engng. Chem. (Industr.) 45, 2731 (1953).
47. Взаимодействие метиленовых деформационных частот в кристаллах парафинов. II. Теоретическое рассмотрение взаимодействия колебаний.— R. S. Stein, J. Chem. Phys. 23, 734 (1955).
48. Дифракция рентгеновских лучей, двойное лучепреломление и инфракрасный дихроизм растянутого полиэтилена.— R. S. Stein, J. Polym. Sci. 31, 327, 335 (1958).
49. Дифракция рентгеновских лучей, двойное лучепреломление и инфракрасный дихроизм растянутого полиэтилена.— R. S. Stein, F. H. Norris, J. Polym. Sci. 21, 381 (1956).
50. Взаимодействие метиленовых деформационных колебаний в кристаллах парафина.— R. S. Stein, G. V. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 21, 370 (1953).
51. Влияние внутримолекулярных взаимодействий между  $\text{CH}$ -колебаниями на инфракрасные спектры *n*-парафинов и полиэтилена.— R. S. Stein, G. V. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 22, 1993 (1954).
52. Применение поляризованного излучения в инфракрасной спектроскопии.— G. V. B. M. Sutherland, A. Vallance Jones, Nature (London) 160, 567 (1947).
53. Интенсивности колебаний в рамановских и инфракрасных спектрах углеводородов. Часть I. Скелетные колебания вытянутых зигзагообразных цепей.— O. H. Theimer, J. Chem. Phys. 27, 408 (1957).
54. Правила отбора для нормальных колебаний цепочечных молекул.— M. C. Tobin, J. Chem. Phys. 23, 891 (1955).
55. Определение ориентации, распределения ориентации и кристалличности в полиэтиленовых пленках с помощью инфракрасных спектров.— M. C. Tobin, M. J. Carrao, J. Polym. Sci. 24, 93 (1957).
56. Инфракрасные спектры полимеров. I. Влияние кристалличности на инфракрасный спектр полиэтилена и на спектр нейлона-6 и нейлона-11.— M. C. Tobin, M. J. Carrao, J. Chem. Phys. 25, 1044 (1956).
57. Вибрационные спектры полиэтиленов и длинноцепочечных парафинов.— A. H. Woolllett, Microfilm. Diss. Abstr. 16, 1473 (1956).

## II ПОЛИЭФИРЫ

58. Инфракрасная спектроскопия полиэтилен-терефталата.— W. W. Daniels, R. E. Kitson, J. Polym. Sci. 33, 161 (1958).
59. Инфракрасные спектры и кристалличность. Часть I. Полиэфиры.— W. H. T. Davison, P. Y. Corish, J. Chem. Soc. 2428 (1955).
60. Интерпретация инфракрасных спектров поглощения и поворотная изомерия в полиэтилен-терефталате и родственных соединениях.— D. Grimé, I. M. Ward, Trans. Farad. Soc. 54, 959 (1958).

61. Ориентация в пленках полиэтилентерефталата.— С. Y. Liang, S. Krimm, J. Chem. Phys. 27, 327 (1957).
62. Влияние ацепильных единиц на физические свойства полиэфиров и полиуретанов.— С. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1674 (1950).
63. Влияние *цис*- и *транс*-олефиновых групп на свойства полиуретанов и полиэфиров.— С. S. Marvel, C. H. Young, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1066 (1951).
64. Выделение карбоксильного и гидроксильного поглощения в инфракрасном спектре полиэтилен-терефталата.— D. Patterson, I. M. Ward, Trans. Farad. Soc. 53, 291 (1957).
65. Инфракрасный дихроизм нейлона и полиэтилен-терефталата.— R. G. Quinn, R. Steele, Nature (London), 173, 1240 (1954).
66. *Цис*- и *транс*-полиэфиры, образованные при конденсации геометрических изомеров 2-бушен-1:4-диолов и этен-1:2-дикарбоксильных кислот.— W. M. Smith, K. C. Eberly, E. E. Hanson, J. L. Binder, J. Amer. Chem. Soc. 78, 626 (1956).
67. Инфракрасные спектры полимеров. 2. Инфракрасные спектры полиэтилен-терефталата.— M. C. Tobin, J. Phys. Chem. 61, 1392 (1957).
68. Конфигурационные изменения в полиэтилен-терефталате.— I. M. Ward, Chem. and Ind. 1102 (1957).
69. Инфракрасный спектр терилена.— G. J. Weston, Chem. and Ind. 604 (1954).

## III. ПОЛИАМИДЫ

70. Механизм разрушения полиамидов.— B. G. Achhammer, F. W. Reinhardt, G. M. Kline, J. Appl. Chem. 1, 301 (1951).
71. Инфракрасные спектры поглощения полиамидов: структура их полярных групп.— R. A. Eliot, H. Lenormant, Compt. rend. 224, 904 (1947).
72. Сравнительная инфракрасная спектрография промышленных полиамидных волокон.— P. Bouriot, Bull. Inst. text. Fr., № 68, 7 (1957).
73. Смещения инфракрасных частот и взаимодействия амидных групп.— C. G. Cannon, Mikrochim. Acta 555 (1955).
74. Применение инфракрасной спектроскопии в химической промышленности.— C. G. Cannon, Chem. and Ind. 29 (1957).
75. Влияние растягивания на инфракрасный дихроизм волокон нейлона-66.— G. Caroti, J. H. Dusenbury, J. Polym. Sci. 22, 399 (1956).
76. Ближнее инфракрасное поглощение пленок нейлона: дихроизм и разрыв связей N—H...O при плавлении.— L. Glatt, J. W. Ellis, J. Chem. Phys. 16, 551 (1948).
77. Влияние хлористого водорода на инфракрасный спектр нейлона.— P. Lagose, Canad. J. Chem. 35, 1239 (1957).
78. Реакции нитрилов катализируемые кислотами. II. Полиамиды из формальдегида и динитрилов.— E. E. Magat, L. B. Chandler, B. F. Faris, J. E. Reith, L. F. Salisbury, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1031 (1951).
79. Циклические концевые группы в полиамидных смолах.— D. E. Peerman, W. Tolberg, H. Wittcoff, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6085 (1954).
80. Инфракрасный дихроизм нейлона и полиэтилен-терефталата.— R. G. Quinn, R. Steele, Nature (London) 173, 1240 (1954).
81. Изучение кристалличности полиамидов методами инфракрасной спектроскопии, удельного объема и рентгенографии.— I. Sandeman, A. Keller, J. Polym. Sci. 19, 401 (1956).
82. Радикальная полимеризация акриламида.— R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern, Makromol. Chem. 12, 20 (1954).
83. Изучение физической структуры синтетических полиамидов с помощью инфракрасных спектров.— Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарова, ДАН СССР 97, 711 (1954).
84. Плотность, инфракрасное поглощение и кристалличность нейлона-66 и 6.10.— H. W. Starkweather, R. E. Moynihan, J. Polym. Sci. 22, 363 (1956).
85. Олигомеры полиамидов и полиэфиров.— H. Zahn, P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla, W. Lauer, P. Miro, H. Sporr, F. Schmidt, B. Seidel, D. Hildebrand, Z. angew. Chem. 68, 229 (1956).

## IV. ЦЕЛЛЮЛОЗА

86. Некоторые результаты по инфракрасной спектрографии целлюлозы и ее производных.— P. Varchewitz, L. Henry, J. Chedin, J. Chim. Phys. 48, 590 (1951).
87. Спектры поглощения некоторых производных целлюлозы в области 3μ.— L. Brown, P. Holliday, I. E. Trotter, J. Chem. Soc., 1532 (1951).

88. Изучение продуктов присоединения нитрата целлюлозы с помощью инфракрасной спектрографии.— G. Champetier, G. Cherubin, Makromol. Chem. 18—19, 178 (1956).
89. Механизм гидрирования целлюлозы и ее производных.— G. Champetier, P. Clement, Bull. Soc. chim. Belg. 57, 236 (1948).
90. Водородные связи в целлюлозе, обнаруженные с помощью инфракрасных спектров поглощения.— J. W. Ellis, J. Bath, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2859 (1940).
91. Химическая структура ацетатов целлюлозы. Часть 2. Полоса поглощения гидроксильных групп в инфракрасной области.— R. Gerbaux, Bull. Soc. chim. Belg. 66, 382 (1957).
92. Синтез целлюлозы с помощью *Acetobacter xylinum*. II. Приготовление высушенных замораживанием клеток (*cells*), способных к полимеризации глюкозы в целлюлозу.— S. Hestrin, M. Schramm, Biochem. J. 58, 345 (1954).
93. Применение дисков из хлористого натрия при исследованиях инфракрасных спектров волокон целлюлозы и других твердых материалов.— H. G. Higgins, Aust. J. Chem. 10, 496 (1957).
94. Реакция между целлюлозой и тяжелой водой.— J. Mann, H. J. Margrip, Trans. Farad. Soc. 52, 481 (1956).
95. Поляризованные инфракрасные спектры целлюлозы. I.— J. Mann, H. J. Margrip, J. Polym. Sci. 27, 595 (1958).
96. Кристаллическая модификация целлюлозы. Часть 2. Изучение с помощью плоскополяризованного инфракрасного излучения.— J. Mann, H. J. Margrip, J. Polym. Sci. 32, 357 (1958).
97. Изучение водородной связи в целлюлозе с помощью инфракрасной спектроскопии.— H. J. Margrip, J. Mann, J. Appl. Chem. 4, 204 (1954).
98. Изучение водородной связи в целлюлозе с помощью инфракрасной спектроскопии.— H. J. Margrip, J. Mann, Chem. and Ind. 33, 1011 (1954).
99. Инфракрасные спектры кристаллической модификации целлюлозы.— H. J. Margrip, J. Mann, J. Polym. Sci. 21, 301 (1956).
100. Структура и свойства бумаги. Часть 2. Влияние щелочи на инфракрасные спектры, связывающую способность и прочность волокон дерева и хлопка.— A. W. McKenzie, H. G. Higgins, Svensk. Papperstidn. 61, 893 (1958).
101. Изучение целлюлозы и ее производных с помощью инфракрасных спектров.— В. Н. Никитин, ЖФХ 23, 775 (1949).
102. Применение инфракрасного спектра поглощения для исследования целлюлозы и ее производных.— В. Н. Никитин, Вестн. Ленингр. ун-та. 5, 33 (1950).
103. Инфракрасные спектрофотометрические работы для анализа целлюлозы и видоизмененной целлюлозы (диск KBr).— R. T. O'Connor, E. F. Dupre, R. McCall, Analyt. Chem. 29, 998 (1957).
104. Применение инфракрасной абсорбционной спектроскопии к исследованию хлопка и видоизменение хлопка. Часть 1. Физические и кристаллические модификации и окисление. Часть 2. Химические модификации.— R. T. O'Connor, E. F. Dupre, D. Mitcham, Text. Res. J. 28, 382, 542 (1958).
105. Спектрофотометрическое подтверждение отсутствия свободных альдегидных групп в окисленной периодатом целлюлозе.— J. W. Rowen, F. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4484 (1951).
106. Спектры поглощения для обнаружения химических изменений в целлюлозе и ее производных.— J. W. Rowen, C. M. Hunt, E. K. Plyler, J. Res. Nat. Bur. Stand. 39, 133 (1947).
107. Влияние дейтерирования, окисления и водородных связей на инфракрасный спектр целлюлозы.— J. W. Rowen, E. K. Plyler, J. Res. Nat. Bur. Stand. 44, 313 (1950).
108. Инфракрасные спектры бактериальной целлюлозы.— H. C. Shirk, G. A. Greathouse, Analyt. Chem. 24, 1774 (1952).
109. Инфракрасный спектр поглощения волокнистой формы дейтерированной целлюлозы.— H. Sobue, S. Fukuhara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 58, 946 (1955).
110. Исследование целлюлозы. XV. Инфракрасные спектры триметилцеллюлозы, целлюлозы и крахмала.— R. Steele, E. Pacsu, Text. Res. J. 19, 790 (1949).
111. Инфракрасный спектр кристаллической целлюлозы.— M. Tsuboi, J. Polym. Sci. 25, 159 (1957).

#### У. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИПЕПТИДЫ

112. Инфракрасные спектры полипептидов и родственных соединений.— J. M. Asai, M. Tsuboi, T. Shimouchi, S. Mizushima, J. Phys. Chem. 59, 322 (1955).



113. Изучение структуры синтетических полипептидов.— W. T. Astbury, C. E. Dalglish, S. E. Darmon, G. B. V. M. Sutherland, *Nature (London)* **162**, 596 (1948).
114. Растворимость в воде некоторых синтетических полипептидов.— R. R. Becker, M. A. Stahman, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3707 (1954).
115. Поли-*L*-пролин.— A. Bergar, J. Kurtz, E. Katchalski, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5552 (1954).
116. Ход инфракрасного дихроизма.— G. R. Bird, E. R. Blout, *J. Chem. Phys.* **25**, 798 (1956).
117. Полипептиды. Часть 5. Инфракрасные спектры полипептидов, полученных из  $\gamma$ -бензил-*L*-глутамата.— E. R. Blout, A. Asadourian, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 955 (1956).
118. Полипептиды. Часть 6. Поли- $\alpha$ -*L*-глутаминовая кислота: получение и преобразование спиральных форм.— E. R. Blout, M. Idelson, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 497 (1956).
119. Инфракрасные спектры и структура глициновых и лейциновых пептидов.— E. R. Blout, S. G. Linsley, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1946 (1952).
120. Обратимые конфигурационные изменения хлоргидрата поли-*L*-лизина, вызываемые водой.— E. R. Blout, H. Lenormant, *Nature (London)* **179**, 960 (1957).
121. Полипептиды. Часть 8. Молекулярные конфигурации поли-*L*-глутаминовой кислоты в водно-диоксановом растворе.— P. Doty, A. Waga, J. T. Yang, E. R. Blout, *J. Polym. Sci.* **23**, 851 (1957).
122. Константы диссоциации полипептидов. Часть 2. Влияние оптической конфигурации на инфракрасные спектры пептидов, содержащих одну амино- и одну карбоксильную группу. Часть 3. Влияние оптической конфигурации на инфракрасные спектры полифункциональных пептидов. Часть 4. Изомеры аланилаланина.— E. Ellenbogen, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 363, 366, 369 (1956).
123. Инфракрасные спектры некоторых оптически активных и мезо-синтетических полипептидов.— A. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A* **221**, 104 (1953).
124. Инфракрасные спектры полипептидов с малыми боковыми цепями.— A. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 408 (1954).
125. Инфракрасный дихроизм в синтетических полипептидах.— A. Elliott, *Nature (London)* **172**, 359 (1953).
126. Поведение синтетических полипептидов, аналогичное денатурации белков.— A. Elliott, *Nature (London)* **170**, 1066 (1952).
127. Инфракрасная спектроскопия как дополнительный метод исследования структуры полипептидов и белков.— A. Elliott, *J. Appl. Chem.* **6**, 341 (1956).
128. Структура синтетических полипептидов.— A. Elliott, E. J. Ambrose, *Nature (London)* **165**, 921 (1950).
129. Оптическое вращение и инфракрасные спектры пленок некоторых полипептидов и белков.— A. Elliott, W. E. Hanby, B. R. Malcolm, *Nature (London)* **180**, 1340 (1957).
130. Оптическое вращение и инфракрасные спектры пленок некоторых полипептидов и белков.— A. Elliott, W. E. Hanby, B. R. Malcolm, *Trans. Farad. Soc.* **25**, 167 (1958).
131. Структура и свойства синтетических полипептидов и белков шелка.— A. Elliott, B. R. Malcolm, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 528 (1956).
132. Конфигурация волокон шелка и синтетических полипептидов.— A. Elliott, B. R. Malcolm, *Biochim. Biophys. Acta* **21**, 466 (1956).
133. Полимер глицил-*L*-аланил, похожий на кристаллическую часть шелковых волокон. Подтверждение модели Мейера—Марка.— Y. Go, J. Noguchi, M. Asai, T. Hayakawa, *J. Polym. Sci.* **21**, 147 (1956).
134. Инфракрасные спектры синтетических полипептидов, приготовляемых перегруппировкой Лозена.— C. D. Hurd, L. Bauer, I. M. Klotz, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 624 (1953).
135. Полипептиды. Часть 15. Инфракрасная спектроскопия и кинетика синтеза полипептидов.— M. Idelson, E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3948 (1957).
136. Обратимые конфигурационные изменения в поли- $\alpha$ -глутамате натрия, вызываемые водой.— H. Lenormant, A. Baudras, E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6191 (1958).
137. Ближние инфракрасные спектры соединений с двумя пептидными связями и конфигурацией полипептидной цепи.— S. Mizushima, T. Shimanochi, M. Tsuboi, T. Sugita, E. Kato, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1330 (1951).
138. Ближние инфракрасные спектры соединений с двумя пептидными связями и конфигурацией полипептидной цепи. II.— S. Mizushima, T. Shimanochi, M. Tsuboi, T. Sugita, K. Kurosaki, M. Mataga, R. Souda, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4639 (1952).
139. Ближние инфракрасные спектры соединений с двумя пептидными связями и конфигурацией полипептидной цепи. III.— S. Mizushima, T. Shimanochi

- chi, M. Tsuboi, K. Kuratani, T. Sugita, N. Mataga, R. Souda, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1863 (1953).
140. Ближние инфракрасные спектры соединений с двумя пептидными связями и конфигурацией полипептидной цепи. IV.— S. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Sugita, T. Yoshimoto, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2479 (1954).
141. Ближние инфракрасные спектры соединений с двумя пептидными группами и конфигурацией полипептидной цепи. V.— S. Mizushima, T. Shimanouchi, M. Asai, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6003 (1954).
142. Синтез полицицина.— S. Sakakibara, H. Tani, Bull. Chem. Soc. Japan. 29 (1), 85 (1956).
143. Структура полипептидных цепей в связи с их инфракрасными спектрами поглощения.— Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, О. А. Ключева, ЖФХ 30, 159 (1956).
144. Обратимая муторатация поли-L-пролина.— I. Z. Steinberg, A. Berger, E. Katchalski, Biochim. Biophys. Acta 28, 647 (1958).

## VI. БЕЛКИ

145. Инфракрасные спектроскопические исследования структуры глобулярных белков.— E. J. Ambrose, A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A208, 75 (1951).
146. Инфракрасные спектры и структура фибриллярных белков.— E. J. Ambrose, A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A206, 206 (1951).
147. Растворимый в воде шелк— $\alpha$ -протеин.— E. J. Ambrose, C. H. Bamford, A. Elliott, W. E. Hanby, Nature (London) 167, 264 (1951).
148. Новые подтверждения структуры некоторых белков по данным измерений в поляризованном инфракрасном излучении.— E. J. Ambrose, A. Elliott, R. B. Temple, Nature (London) 163, 859 (1949).
149. Инфракрасный спектр и структура коллагена.— R. M. Badger, A. D. E. Pullin, J. Chem. Phys. 22, 1142 (1954).
150. Исследование структуры белка мозаичного табачного вируса по инфракрасным спектрам.— E. M. Beer, Biochim. Biophys. Acta 29, 423 (1958).
151. Конфигурации полипептидных цепей волокон нативного и денатурированного коллагена.— E. M. Bradbury, R. E. Burge, J. T. Randall, G. R. Wilkison, Trans. Farad. Soc. 25, 173 (1958).
152. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения протеинов в твердом состоянии.— E. S. Cook, C. W. Kreke, E. V. Barnes, W. Motzel, Nature (London) 174, 1144 (1954).
153. Подтверждение структуры белков по данным инфракрасной спектроскопии.— S. E. Darmon, G. B. V. M. Sutherland, Nature (London) 164, 440 (1949).
154. Изучение инфракрасных спектров полимерных электролитов. II. Белки.— G. Ehrlich, G. B. V. M. Sutherland, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5263 (1954).
155. Влияние жидкого аммиака на белки. I. Инсулин.— E. Ellenbogen, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6634 (1955).
156. Подтверждение свертывания цепей в полипептидах и белках.— A. Elliott, E. J. Ambrose, Disc. Farad. Soc. 9, 246 (1950).
157. Конфигурация цепей в естественном и денатурированном инсулине: подтверждение по данным инфракрасных спектров.— A. Elliott, E. J. Ambrose, C. Robinson, Nature (London) 166, 194 (1950).
158. Инфракрасный дихроизм и ориентация цепей в кристаллической рибонуклеозе.— A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A211, 490 (1952).
159.  $\alpha$ -,  $\beta$ -превращение в вытянутом волосе.— A. Elliott, Text. Res. J. 22, 783 (1952).
160. Инфракрасная микроспектрометрия с отражательным микроскопом с численной апертурой 0,8. (Коллаген).— R. D. V. Fraser, Disc. Farad. Soc. 9, 378 (1950).
161. Ориентация боковых цепей в фибриллярных белках.— R. D. V. Fraser, Nature (London) 176, 358 (1955).
162. Интерпретация инфракрасного дихроизма в фибриллярных белках: область 2  $\mu$ .— R. D. V. Fraser, J. Chem. Phys. 24, 89 (1956).
163. Конфигурация цепей кератина шерсти.— R. D. V. Fraser, Biochim. Biophys. Acta 12, 482 (1953).
164. Интерпретация инфракрасного дихроизма в структурах фибриллярных белков.— R. D. V. Fraser, J. Chem. Phys. 21, 1511 (1953).
165. Ориентация и конфигурация молекул кератина.— R. D. V. Fraser, Proc. Int. Woll Text. Res. Conference, Australia, B130 (1955).
166. Реакция обмена водорода на дейтерий в  $\alpha$ -кератине.— R. D. V. Fraser, T. P. MacRae, J. Chem. Phys. 28, 1120 (1958).
167. Инфракрасные спектры поглощения и взаимодействие белок — сахар.— J. D. S. Goulden, Nature (London) 177, 85 (1955).

168. Влияние кристалличности на инфракрасные спектры поглощения лактозы и сухо-го молока.— J. D. S. Goulden, J. W. J. White, *Nature (London)*, **181**, 266 (1958).
169. Инфракрасные спектры поглощения казеина и лактозы.— D. Gross, *Nature (London)* **181**, 265 (1958).
170. Близкий инфракрасный спектр пептидной группы.— K. T. Hecht, D. L. Wood, *Proc. Roy. Soc. A235*, 174 (1956).
171. Жидкая двуокись серы как растворитель для белков и инфракрасный спектр белков в растворе.— J. J. Katz, *Science* **121**, 642 (1955).
172. Инфракрасные спектры и амидное звено в нативном глобулярном белке.— I. M. Klotz, P. Griswold, *Science* **109**, 309 (1949).
173. Инфракрасные спектры некоторых белков и родственных им соединений.— I. M. Klotz, P. Griswold, D. M. Gruen, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1615 (1949).
174. Инфракрасная спектроскопия и оптическая вращательная дисперсия зеина, клейковины пшеницы и глиадина.— C. V. Kretschmer, *J. Phys. Chem.* **61**, 1627 (1957).
175. Инфракрасная спектроскопия гемоглобинов человека. I. Влияние изменения  $pH$  и  $pD$  на спектр твердой и жидкой фаз II. Скорость дейтерообмена в растворе.— L. L. Larson, J. McLaughlin, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1355 (1955).
176. Происхождение полосы поглощения  $1550\text{ см}^{-1}$  в спектрах белков.— H. Lenormant, E. R. Blout, *Nature (London)* **172**, 770 (1953).
177. Инфракрасные спектры и структура белков шелкоотделительной железы.— H. Lenormant, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 549 (1956).
178. Инфракрасные спектры белков в области длин волн от 5 до 8  $\mu$ .— H. Lenormant, *Compt. rend.* **221**, 58 (1945).
179. Влияние  $pH$  и температуры на инфракрасные спектры в растворе.— H. Lenormant, E. R. Blout, *Bull. Soc. chim. Fr.* 859 (1954).
180. Влияние гидрогенизации на инфракрасные спектры нуклеогистона.— C. de Loeze, *Compt. rend.* **246**, 599 (1958).
181. Инфракрасные спектры и структура дезоксирибонуклеопротеинов и их составных частей (обзор).— C. de Loeze, *Ann. chim. (France)* **3**, 145 (1958).
182. Некоторые данные по инфракрасному спектру мышцы.— B. R. Malcolm, *Symposia Soc. Expt. Biology*, № 9, 265 (1955).
183. Близкие инфракрасные спектры протеинов и родственных соединений.— S. Mizushima, T. Shimanouchi, M. Tsuboi, *Nature (London)* **166**, 406 (1950).
184. Инфракрасные спектры поглощения казеина и лактозы.— K. P. Norris, J. E. S. Greenstreet, *Nature (London)* **181**, 265 (1958).
185. Инфракрасная спектроскопия фибриллярных протеинов.— K. D. Parker, *Biochim. Biophys. Acta* **17**, 148 (1955).
186. Изменения в инфракрасных спектрах белков при облучении их ультрафиолетовыми лучами.— А. Г. Пасынский, Г. Е. Павловская, *Коллоид. ж. СССР* **14**, 265 (1952).
187. Инфракрасный дихроизм и структура протеина.— W. C. Price, R. D. V. Fraser, *Proc. Roy. Soc. B141*, 66 (1953).
188. Инфракрасный спектр и структура коллагена.— G. N. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* **23**, 600 (1955).
189. Белки эпидермы млекопитающих.— K. M. Rudall, *Advances Protein Chem.* **7**, New York, Academic Press, 1952.
190. Анализ структуры аминокислот, полипептидов и протеинов с помощью инфракрасных спектров.— G. V. B. M. Sutherland, *Advances Protein Chem.* **7**, New York, Academic Press, 1952.
191. Подтверждение структур коллагена с помощью инфракрасных спектров.— G. V. B. M. Sutherland, K. N. Tanner, D. L. Wood, *J. Chem. Phys.* **22**, 1621 (1954).
192. Конфигурация пептидного звена в белках и некоторых других соединениях по данным их ближних инфракрасных спектров поглощения.— M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **22**, 255 (1949).
193. Инфракрасный спектр шерсти, обработанной надуксусной кислотой.— G. J. Weston, *Biochim. Biophys. Acta* **17**, 462 (1955).

## VII. КАУЧУКИ

194. Структура хлорированного каучука.— R. Alliot, L. Orsini, *J. Chim. Phys.* **49**, 422 (1952).
195. Разрушение эластичных материалов озонем.— Предварительные результаты исследования с помощью инфракрасной спектроскопии.— A. R. Allison, I. J. Stanley, *Anal. Chem.* **24**, 630 (1952).

196. Анализ полибутадиенов и сополимеров бутадиен-стирол с помощью инфракрасной спектрофотометрии.— J. L. Binder, *Analyt. Chem.* 26, 1877 (1954).
197. Определение структуры каучуков с помощью инфракрасной спектроскопии.— М. П. Бургова, А. А. Коротков, *Хим. технол.* 24, 756 (1956).
198. Инфракрасный спектр гидрохлорида каучука.— Р. В. Checkland, W. H. T. Davison, *Trans. Farad. Soc.* 52 (2) 151 (1956).
199. Водные экстракты необработанной и жевательной резины. F. H. Cotton, K. O. Lee, *India Rubb. J.* 120, 876 (1951).
200. Применение инфракрасного анализа для выяснения механизма катализируемой трехфтористым бором парофазной полимеризации изобутена при комнатной температуре.— F. S. Dainton, G. V. B. M. Sutherland, *J. Polym. Sci.* 4, 37 (1949).
201. Инфракрасные исследования натурального каучука и старого каучука.— S. Dasgupta, J. V. Pande, C. S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci.* 17, 255 (1955).
202. Применение инфракрасной спектроскопии для решения структурных проблем в резиновой промышленности.— W. H. T. Davison, *Chem. and Ind.* 131 (1957).
203. Инфракрасный спектроскопический анализ пластиков.— W. H. T. Davison, G. R. Bates, 3rd Rubber Tech. Conf. London, Preprint № 39 (1954).
204. Анализ натурального и синтетического каучука с помощью инфракрасной спектроскопии.— H. L. Dinsmore, D. C. Smith, *Analyt. Chem.* 20, 11 (1948).
205. Инфракрасный спектр стеарата цинка и вулканизация натурального каучука.— V. Ellis, H. Pyszoga, *J. Polym. Sci.* 11, 543 (1956).
206. Применение методов инфракрасной спектроскопии для структурных исследований синтетического каучука.— J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman, *J. Appl. Phys.* 17, 386 (1946).
207. Исследование процесса окисления пластиков с помощью инфракрасных спектров.— J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman, *J. Polym. Sci.* 15, 51 (1955).
208. Исследование структуры 1,2- и транс-1,4-полибутадиена и сополимеров бутадиен-стирола, полимеризованных при различных температурах.— E. J. Hart, A. W. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1980 (1949).
209. Изучение старения натурального каучука с помощью инфракрасной спектроскопии. Часть 5. Старение при нагревании.— V. Kellö, A. Tkač, J. Hrivikova, *Chem. Listy* 49, 1433 (1955).
210. Исследование с помощью инфракрасных спектров некоторых структурных изменений натурального каучука в процессе вулканизации.— F. J. Linning, J. E. Stewart, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 60, 9 (1958).
211. Структура неопрена. VI. Кристаллизация.— J. T. Maunard, W. E. Moschel, *J. Polym. Sci.* 13, 235 (1954).
212. Структура неопрена. VII. Инфракрасный анализ конфигураций.— J. T. Maunard, W. E. Moschel, *J. Polym. Sci.* 13, 251 (1954).
213. Новые синтетические пластики.— G. Natta, *Rubber and Plastics Age*, June, 1957.
214. Изучение структуры молекулярных цепей полиизопренов методом инфракрасных спектров поглощения.— К. В. Нельсон, З. Я. Поддубный, *ДАН СССР* 115, 545 (1957).
215. Затвердевание каучука под действием света.— R. G. Newton, W. C. Wake, *J. Rubb. Res.* 19, 17 (1950).
216. Молекулярная структура сополимеров стирол-бутадиен. Динамические механические измерения.— L. E. Nielsen, R. Buchdahl, G. C. Claver, *Industr. Engng. Chem. (Industr.)* 43, 341 (1951).
217. Количественный анализ полиизопрена с помощью инфракрасных спектров.— Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, *ДАН СССР* 95, 301 (1954).
218. Качественный инфракрасный анализ полифенилбутадиенов.— P. de Radzitski, M. C. de Wilde, G. Smets, *J. Polym. Sci.* 13, 477 (1954).
219. Инфракрасные исследования хлорированных каучуков.— C. S. Ramakrishnan, S. Dasgupta, J. V. Pande, *J. Polym. Sci.* 19, 323 (1956).
220. Исследование инфракрасного поглощения шлифованного каучука и хлорированного циклированного каучука.— C. S. Ramakrishnan, S. Dasgupta, N. V. C. Rao, *Makromol. Chem.* 20, 46 (1956).
221. Исследование инфракрасных спектров различных полиизопренов.— W. S. Richardson, A. Sachar, *Rubb. Chem. Technol.* 27, 348 (1954).
222. Анализ инфракрасных спектров изомеризованного, вулканизированного и окисленного натурального каучука.— G. Salomon, A. C. Schee, *J. Polym. Sci.* 14, 181 (1954).
223. Инфракрасный анализ производных каучука.— G. Salomon, A. C. Schee, *J. Polym. Sci.* 14, 287 (1954).

224. Инфракрасный спектральный анализ производных каучука.— G. Salomon, A. C. Schee, J. A. A. Ketelaar, B. J. Euk, *Disc. Farad. Soc.* 9, 291 (1950).
225. Инфракрасные спектры и структура пластиков Хевае и Гутты.— R. A. Saunders, D. C. Smith, *J. Appl. Phys.* 20, 953 (1949).
226. Циклические, *цис*- и *транс*-полиизопрены от отдельно выращенных образцов.— W. Schlesinger, H. M. Leerar, *Industr. Engng. Chem. (Industr.)* 43, 398 (1951).
227. Инфракрасные спектры каучука и высокополимеров.— W. C. Sears, *J. Appl. Phys.* 12, 35 (1941).
228. Применение инфракрасных спектров для изучения процесса вулканизации каучука.— N. Scherppard, G. B. B. M. Sutherland, *Rubb. Chem. Technol.* 19, 66 (1946); *Trans. Farad. Soc.* 41, 261 (1945).
229. Инфракрасный спектр вулканизированного каучука и химическая реакция между серой и каучуком.— N. Scherppard, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Soc.* 1699 (1947); *Rubb. Chem. Technol.* 21, 799 (1948).
230. Синтез каучука с помощью грибов.— W. D. Stewart, W. L. Wachtel, J. J. Shirman, J. A. Yanka, *Science* 122, 1271 (1955).
231. Применение поляризованного инфракрасного излучения для выяснения структуры молекул. I. Полиизопрен.— G. B. B. M. Sutherland, A. J. Valance, *Disc. Farad. Soc.* 9, 281 (1950).
232. Определение 1,2-присоединения в полимерах и сополимерах бутадиена. Метод инфракрасной спектрометрии.— W. V. Treuman, F. T. Wall, *Analyt. Chem.* 21, 1161 (1949).
233. Определение с помощью инфракрасной спектроскопии содержания натурального каучука в вулканизациях натурального каучука G.R.S.— M. Truon, E. Harowitz, J. Mandel, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 55, 219 (1955).

## VIII ВИНИЛ-ПОЛИМЕРЫ

234. Исследование процесса разрушения полимеров методами абсорбционной и масс-спектрометрии.— B. G. Achhammer, *Analyt. Chem.* 24, 1925 (1952).
235. Применение инфракрасной спектрофотометрии для изучения разрушения полистирола.— B. G. Achhammer, M. J. Reiney, F. W. Reinhardt, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47, 116 (1951).
236. Изменения в структуре полиизобутилена, вызванные облучением.— P. Alexander, R. M. Black, A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. A232*, 31 (1955).
237. Полимерные акрильные производные высоких молекулярных весов. Часть 3. Исследование ультрафиолетовых и инфракрасных спектров полиакрилонитрила и его продуктов гидролиза.— H. Bauser, J. Schurz, *Z. phys. Chem (Frankfurt)* 13, 30 (1957).
238. Высокополимеризованные акрильные производные. Часть 4. Исследование инфракрасных спектров виньона-N и его продуктов гидролиза.— H. Bauser, J. Schurz, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 13, 223 (1957).
239. Инфракрасный спектр поливинилового спирта.— E. R. Blout, R. Karlus, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 862 (1948).
240. Полимеризация в две стадии. III. Использование инфракрасных спектров для подтверждения протекания полимеризации виниловых эфиров ненасыщенных фенолов.— G. V. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 482 (1955).
241. Природа углеродных групп в поливиниловом спирте.— J. T. Clarke, E. R. Blout, *J. Polym. Sci.* 1, 419 (1946).
242. Изучение поливинилхлорида. I. Восстановление в углеродный полимер.— J. D. Cotman, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 2790 (1955).
243. Исследование инфракрасных спектров полимерных электролитов. I. Синтетические кислоты и полиамфолиты.— G. Ehrlich, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 5263 (1954).
244. Низкотемпературная полимеризация изобутена. Часть III. Задача концевых групп.— M. St. C. Flett, P. H. Plesh, *J. Chem. Soc.* 3355 (1952).
245. Плеохроизм в ближней инфракрасной области. I. Возмущенные колебания OH и SH в поливиниловом спирте.— L. Glatt, D. S. Webber, C. Seaman, J. W. Ellis, *J. Chem. Phys.* 18, 413 (1950).
246. Инфракрасные спектры образцов поливинилхлорида, приготовленных в интервале температур от  $-80^{\circ}$  до  $+45^{\circ}$ .— R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter, *Chem. and Ind.*, 719 (1958).
247. Инфракрасные спектры поглощения поливинилового спирта.— H. C. Haas, *J. Polym. Sci.* 26, 391 (1957).
248. Показатель преломления и размер частиц как факторы в инфракрасной спектрофотометрии поливинилхлорида.— M. R. Harvey, J. E. Stewart, B. G. Achhammer, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56, 225 (1956).

249. Определение и химические реакции концевых групп в полистиролах.— W. K e r r, M. A. A s c h o w, R. S c h u l z, *Makromol. Chem.* **15**, 164 (1955).
250. Инфракрасные спектры высокополимеров. IV. Поливинилхлорид, поливинилденхлорид и сополимеры.— S. K r i m m, C. Y. L i a n g, *J. Polym. Sci.* **22**, 95 (1956). (см. перевод в сб. «Физика полимеров», М., ИЛ, 1960, стр. 300).
251. Инфракрасные спектры высокополимеров. VIII. Поливинилпират.— S. K r i m m, C. Y. L i a n g, *J. Appl. Phys.* **29**, 1407 (1958).
252. Инфракрасные спектры высокополимеров. V. Поливиниловый спирт.— S. K r i m m, C. Y. L i a n g, G. B. V. M. S u t h e r l a n d, *J. Polym. Sci.* **22**, 227 (1956) (см. перевод в сб. «Физика полимеров», М., ИЛ, 1960, стр. 325).
253. Интерпретация валентного колебания C—Cl в инфракрасном спектре поливинилхлорида.— S. K r i m m, A. R. B e r e n s, V. L. F o l t, J. J. S h i r m a n (с ответом R. G r i s e n t h w a i t e'a, R. F. H u n t e r'a), *Chem. and Ind.*, 1512, 1513 (1958).
254. Инфракрасные спектры высокополимеров. VI. Полистирол.— C. Y. L i a n g, S. K r i m m, *J. Polym. Sci.* **27**, 241 (1958) (см. перевод в сб. «Физика полимеров» М., ИЛ, 1960, стр. 354); VII. Полиакрилонитрил.— *J. Polym. Sci.* **31**, 513 (1958).
255. Определение разветвленной структуры поливинилового спирта с помощью инфракрасного поглощения.— E. N a g a i, E. S a g a n e, *J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sect.* **59**, 794 (1956).
256. Изотактические полимеры.— G. N a t t a, *Chim. e. Industr.* **37**, 888 (1955).
257. Новый класс полимеров  $\alpha$ -олефинов, обладающих исключительно упорядоченной структурой.— G. N a t t a, *Atti. Accad. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mem.* **4**, 61 (1955).
258. Стереоспецифическая полимеризация  $\alpha$ -олефинов.— G. N a t t a, P. P i n o, E. M a n t i c a, F. D a n u s s o, G. M a z z a n t i, M. P e r a l d o, *Chim. e. Industr.* **38**, 124 (1956).
259. Сополимеризация этилена с алифатическими  $\alpha$ -олефинами. I. Предварительная стадия сополимеризации этилена и пропилена.— G. N a t t a, G. M a z z a n t i, A. V a l v a s s o r i, G. P a j a r o, *Chim. e. Industr.* **39**, 733 (1957).
260. Изучение ультрафиолетовых и инфракрасных спектров поливинилпирролидона.— G. O s t e r, E. H. I m m e r g u t, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1393 (1954).
261. Механизм полимеризации стирола, инициируемой перекисями. Инфракрасное поглощение некоторых образцов полимеров.— H. F. P f a n n, Z. W i l l i a m s, H. M a r k, *J. Polym. Sci.* **1**, 14 (1946).
262. Изотактический полипропен, исследовавшийся с помощью инфракрасных спектров.— E. И. П о к р о в с к и й, М. В. В о л ь к е н ш т е й н, *ДАН СССР* **115**, 552 (1957).
263. Высокополимерные акрильные производные. 2. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектроскопические исследования высокомолекулярных акрильных производных.— J. S c h u r z, H. B a u z e r, H. S t ü b c h e n, *Makromol. Chem.* **23**, 152 (1957).
264. Измерение скорости полимеризации с помощью инфракрасного поглощения.— E. J. S l o w i n s k i, G. C. C l a v e r, *J. Polym. Sci.* **17**, 269 (1955).
265. Влияние кислорода на полимеризацию акрилонитрила.— K. C. S m e t z, E. D u e r, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 623 (1952).
266. Исследование катион-обменников. Часть 1. Определение с помощью инфракрасной спектрофотометрии констант равновесия и коэффициентов активности ионного обмена в смолах.— H. S o b u e, Y. T a b a t a, *J. Polym. Sci.* **20**, 567 (1956).
267. Характеристичные инфракрасные частоты карбоксильных кислотных групп в высокополимерных электролитах.— H. S o b u e, Y. T a b a t a, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **59**, 1005 (1956).
268. Инфракрасные спектры термически разрушенного поливинилхлорида.— R. S. S t r o m b e r g, S. S t r a u s, B. G. A c h h a m m e r, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **60**, 147 (1958).
269. Инфракрасный спектр поглощения пленки дейтерированного поливинилового спирта.— H. T a d o k o r a, S. S e k i, I. N i t t a, *J. Chem. Phys.* **23**, 1351 (1955).
270. Связь дейтерирования и плеохроизма с инфракрасным спектром поглощения пленки поливинилового спирта.— H. T a d o k o r a, S. S e k i, I. N i t t a, *Polym. Sci.* **22**, 563 (1956).
271. Кристалличность твердых высокополимеров. Части 2, 3 и 4 (поливиниловый спирт)— H. T a d o k o r a, S. S e k i, I. N i t t a, K. O s a k i, *J. Chem. Soc. Japan.* **78**, 1060 (1957).
272. Существование кетон-аминных звеньев в полиметакрилонитриле.— M. T a l â t - E r b e n, S. B u w a t e r, *Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare (Milan, Sept.-Oct. 1954, Suppl. La Ricerca Scientifica)*, стр. 11.

273. Инфракрасный спектр дейтерированного поливинилового спирта.— J. Ukida, Y. Nishino, T. Kominiami, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Eng. Sect. 58, 158 (1955).
274. Устойчивость поливинилхлорида. Часть I. Инфракрасные спектры.— S. Varge, Chem. Zvesti, 11, 72 (1957).
275. Инфракрасные спектры поглощения полимеров в жестком окружении.— С. Н. Журков, В. Я. Левин, ДАН СССР 67, 89 (1949).

## IX. РАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

276. Применение поляризованного инфракрасного излучения для изучения двойной ориентации длинноцепочечных полимеров.— E. J. Ambrose, A. Elliott, R. V. Temple, Proc. Roy. Soc. A199, 183 (1949).
277. Аномалии в инфракрасной спектроскопии, связанные с твердым состоянием.— A. W. Vascker, J. Phys. Chem. 61, 450 (1957).
278. Анализ полибутадиенов и сополимеров бутадиен-стирол в инфракрасной спектроскопии.— J. L. Binder, Analyt. Chem. 26, 1877 (1954).
279. Ход дихроизма в растворах полимеров. Расчет результатов.— G. R. Bird, J. Chem. Phys. 28, 1155 (1958).
280. Приборы для наблюдения за ходом инфракрасного дихроизма растворов полимеров.— G. R. Bird, M. Parish, E. R. Blout, Rev. Sci. Inst. 29, 305 (1958).
281. Синтез и характеристика сополимера этилен-окись углерода. Новый класс поликетонов.— M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1509 (1952).
282. Разрушение алифатических diaзосоединений триметилборатом. Получение парафинов с разветвленными цепями высокого молекулярного веса.— G. D. Bueckley, N. H. Ray, J. Chem. Soc. 3701 (1952).
283. Колебательные спектры расплавленной глюкозы и кристаллического высокого полимера фосфата.— W. Buees, H. W. Gehrke, Z. anorg. Chem. 288, 307 (1956).
284. Применение инфракрасной спектроскопии в изучении макромолекул.— C. A. Casselli, Mater. plast. 22, 3 (1956).
285. Влияние среды на инфракрасные спектры полимерных материалов.— R. T. Coley, Chem. and Ind., 1630 (1958).
286. Получение и свойства поли-*p*-ксилола.— R. S. Corley, H. S. Haas, M. W. Kane, D. I. Livingstone, J. Polym. Sci. 13, 137 (1954).
287. Инфракрасные и рентгеноструктурные исследования читина.— S. E. Darmon, K. M. Rudall, Disc. Far. Soc. 9, 251 (1950).
288. Инфракрасные спектры и кристалличность. III. Полиэтиленгликоль.— W. H. T. Davison, J. Chem. Soc. 3270 (1955).
289. Применение инфракрасной спектроскопии к проблемам структуры полимеров.— A. Elliott, Roy. Inst. Chem. Lectures, Monogr. and Repts., № 5, 26 (1956).
290. Близкие инфракрасные спектры натуральных и синтетических волокон.— A. Elliott, W. E. Hanby, B. R. Malcolm, Brit. J. Appl. Phys. 5, 377 (1954).
291. Изучение окисления пластиков по инфракрасным спектрам.— J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman, J. Polym. Sci. 15, 51 (1955).
292. Колебательный спектр и теплоемкость кристаллов цепочечных молекул.— S. M. Genensky, G. F. Newell, J. Chem. Phys. 26, 486 (1957).
293. Близкий инфракрасный плеохроизм. II. Область 0,8—2,5  $\mu$  для некоторых линейных полимеров.— L. Glatt, J. W. Ellis, J. Chem. Phys. 19, 449 (1951).
294. Инфракрасные спектры поглощения некоторых молекул.— R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter, J. Appl. Chem. 6, 324 (1956).
295. Полимеры типа полибензила.— H. C. Haas, D. I. Livingstone, M. Saunders, J. Polym. Sci. 15, 503 (1955).
296. Обнаружение эпоксидной группы с помощью инфракрасной спектроскопии.— H. V. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1459 (1957).
297. Анализ инфракрасного спектра полимера циклопропана.— J. E. Hodgkins, J. Org. Chem. 23, 1369 (1958).
298. Инфракрасные спектры поглощения некоторых полимеров при температуре жидкого гелия.— G. W. King, R. M. Hainer, H. O. McMahon, J. Appl. Phys. 20, 559 (1949).
299. Изучение органо-силиконовых соединений с большим молекулярным весом.— А. П. Корешков, Ю. Я. Михайленко, Е. А. Кириченко, ЖФХ 31, 2690 (1957).
300. Отнесение неплоских деформационных колебаний ОН.— S. Grimn, C. Y. Liang, G. V. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 25, 778 (1956).

301. Инфракрасный спектр дезоксирибонуклеиновой кислоты. Роль дейтерирования и гидрирования.— H. Lenormant, C. de Lozé, Bull. Soc. chim. Fr., 1501 (1955).
302. Влияние гидрирования на инфракрасный спектр дезоксирибонуклеиновой кислоты.— H. Lenormant, C. de Lozé, Compt. rend. 240, 1327 (1955).
303. Сравнительное влияние гидрирования и изменения  $pH$  на инфракрасный спектр дезоксирибонуклеиновой кислоты.— H. Lenormant, C. de Lozé, Bull. Soc. chim. Fr., 1504 (1955).
304. Инфракрасный дихроизм взаимно перпендикулярных нормальных колебаний в ориентированных высокополимерах.— C. Y. Liang, S. Krimm, J. Chem. Phys. 27, 1437 (1957).
305. Инфракрасные спектры высокополимеров. I. Экспериментальные методы и общая теория.— C. Y. Liang, S. Krimm, J. Chem. Phys. 25, 543 (1956) (см. перевод в сб. «Физика полимеров», М., ИЛ, 1960, стр. 225).
306. Спектроскопические инфракрасные исследования тиолигнинов (англ. резюме).— J. J. Lindberg, Finski Kemistamfundents Medd. 64, 23 (1955).
307. Изменения в инфракрасных спектрах поглощения кристаллических и аморфных полимеров в процессах плавления и затвердевания.— Г. С. Маркова, Г. К. Садовская, В. А. Каргин, ЖФХ 30, 437 (1956).
308. Независимые измерения аморфности полимеров.— R. G. Miller, H. A. Willis, J. Polym. Sci. 19, 485 (1956).
309. Количественный анализ в области  $2\mu$  в применении к синтетическим полимерам.— R. G. Miller, H. A. Willis, J. Appl. Chem. 6, 385 (1956).
310. Инфракрасные спектры фенольной смолы. Причины обесцвечивания в течение процесса горячей закалки.— J. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 59, 453 (1956).
311. Изучение степени кристалличности полимеров по данным рентгенооскопии и инфракрасной спектроскопии.— J. B. Nickols J. Appl. Phys. 25, 840 (1954).
312. Инфракрасные спектры и структура некоторых полимеров формальдегида.— A. R. Philpotts, D. O. Evans, N. Scherpard, Trans. Farad. Soc. 51, 1051 (1955).
313. Инфракрасные спектры полихлорбензолов.— E. K. Plyler, H. C. Allen, E. D. Tidwell, J. Res. Nat. Bur. Stand. 58, 255 (1957).
314. Инфракрасное микроспектроскопическое изучение ориентации в волокнах.— R. G. Quynn, Microfilm. Diss. Abstr. 18, 87 (1958).
315. Инфракрасные спектры соединений с высоким молекулярным весом. IV. Силиконы и родственные соединения.— R. E. Richards и H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 124 (1949).
316. Колебательные спектры фенольных производных и фенольных смол.— R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1260 (1947).
317. Количественная инфракрасная спектроскопия дезоксирибонуклеиновой кислоты во фракции порядка миллиграмма.— H. P. Scharz, R. Childs, L. Dreisbach, S. V. Mastangelo, Science 123, 328 (1956).
318. Изучение рамановских и инфракрасных спектров высокополимеров.— A. Simon, M. Mücklich, D. Kunath, G. Heintz, J. Polym. Sci. 30, 201 (1958).
319. Измерение скорости полимеризации по инфракрасным спектрам поглощения.— E. J. Slowinski, G. C. Clover, J. Polym. Sci. 17, 269 (1955).
320. Термическая устойчивость смол. Инфракрасные спектроскопические исследования изомеров фталиевых алкидов и силиконов.— A. L. Smith, L. H. Brown, L. J. Tyler, M. J. Hunter, Ind. Engng. Chem. 49, 1903 (1957).
321. Исследование катион-обменников. Часть I. Определение с помощью инфракрасной спектрофотометрии констант равновесия и коэффициентов активности ионного обмена в смолах.— H. Sobue, Y. Tabata, J. Polym. Sci. 20, 567 (1956).
322. Инфракрасные спектры кристаллических полифенолов.— J. E. Stewart, M. Hellmann, J. Res. Nat. Bur. Stand. 60, 125 (1958).
323. Инфракрасный спектр и молекулярная конфигурация дезоксирибонуклеида натрия.— G. B. V. M. Sutherland, M. Tsuboi, Proc. Roy. Soc. A239, 446 (1957).
324. Структура и инфракрасные спектры высокополимеров.— H. Tadokora, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 59, 731 (1956).
325. Инфракрасные спектры соединений с высоким молекулярным весом.— H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Farad. Soc. 41, 246 (1945).
326. Инфракрасные спектры полимеров и родственных мономеров. I и II.— H. W. Thompson, P. Torkington, Proc. Roy. Soc. A184, 3, 21 (1945).
327. Структура и свойства полипропилена.— P. W. O. Wigg, Plastics and Polymer Group of Society of Chemical Industry (London), April, 1958.