

И. А. Деев, В. Г. Бурындин, О. С. Ельцов,  
О. В. Стоянов

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОЛОС НОЖНИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛИЭТИЛЕНА

Ключевые слова: Фурье-ИК спектроскопия, полиэтилен, ножничные колебания.

Проведено сопоставление литературных данных по надмолекулярной структуре полиэтилена с полосами ножничных колебаний. Проведено сравнение полос ножничных колебаний для внешних, внутренних и измельчённых слоёв полиэтилена.

Keywords: Fourier Transform Infrared spectroscopy, polyethylene, scissoring vibrations.

Comparison was carried out for the published data about the polyethylene supramolecular structure and absorption bands of scissoring vibrations. Comparison of the scissoring vibrations bands was carried out for the external, internal and grinded polyethylene layers.

### Введение

В статье [1] рассмотрена первоначальная идентификация полос ножничных колебаний для метиленовых групп полиэтилена (ПЭ) методами Фурье-ИК спектроскопии (ФИКС) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и пропускания (ПР).

В настоящей работе представлено итоговое сопоставление полос ножничных колебаний ПЭ с литературными данными.

### Экспериментальная часть

Исследованные образцы:

- 1) ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 (ГОСТ 16337-77);
- 2) ПЭ средней плотности (ПЭСП) марки Vorstar FB1350 (Borealis, Европа);
- 3) ПЭ высокой плотности (ПЭВП) марки ПЭ2НТ22-12 (ТУ 2243-176-00203335-2007);
- 4) пакетная плёнка из ПЭНП (ПлПЭНП) толщиной 30 мкм (Уралпак, Россия);
- 5) пакетная плёнка из ПЭВП (ПлПЭВП) толщиной 15 мкм (Политек Урал, Россия);
- 6) ПЭВП, наполненный техническим углеродом, (ПЭВПНТУ) марки F3802В (ТУ 1112-035-00206428-99).

Для каждого образца приготовлено 10 различных проб и получено по одному спектру с каждой пробы в диапазоне  $600\text{—}3600\text{ см}^{-1}$  с осью ординат в единицах оптической плотности (А).

Каждый спектр состоял из одного сканирования образца. Фон снимался перед каждым спектром.

Съёмка спектра занимала 10 с после прижатия к элементу НПВО.

Для учёта рассеянного излучения во всех полученных спектрах проведены непараметрические базовые линии от  $1400\text{ к }1500\text{ см}^{-1}$  в программе «PeakFit 4.11».

Все описанные образцы сняты на спектрометре ALPHA-E (Bruker Optics, Германия) с приставкой НПВО.

Приставка НПВО включала в себя элемент НПВО из селенида цинка и прижимное устройство с

максимальной силой прижатия 200 Н. Угол падения излучения на границу элемента НПВО с образцом равен  $45^\circ$ .

Спектры ПлПЭНП и ПлПЭВП дополнительно сняты на спектрометрах ALPHA-T с приставкой ПР.

Параметры спектрометра ALPHA-E, -T:

- точность длины волны  $0,1\text{ см}^{-1}$ ;
- абсолютная фотометрическая точность 0,001 в единицах пропускания.

Параметры съёмки на ALPHA-E, -T:

- разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ ;
- фазовое разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ;
- режим фазовой коррекции Формана (Fogman);
- функция аподизации Нортон-Бира, средняя (Norton-Beer, medium);
- показатель интерполяции (заполнения нулями) 2.

Некоторые образцы измельчены в мельнице ИКА А11 (ИКА-Werke, Германия).

### Результаты и их обсуждение

По данным рентгеноструктурного анализа в закристаллизованном ПЭ существует две кристаллические ячейки двух различных сингоний — орторомбической сингонии (ОРС) и моноклинной сингонии (МКС) [2-5].

К *транс*-метиленовым ячейкам данных сингоний прилегают метиленовые цепи с различными *транс*- и *гаиш*-конформациями.

Существование в закристаллизованном ПЭ двух ячеек разных сингоний названо кристаллическим полиморфизмом [6].

Элементарные ячейки описывают надмолекулярную структуру (НМС) ПЭ на уровне единиц  $\text{Å}$ .

На уровне десятков и сотен  $\text{Å}$  НМС ПЭ может описать модель, включающая:

— кристаллические вытянутые фибриллы ( $\tilde{\alpha}_1$ ), состоящие из кристаллитов с выпрямленными цепями (КВЦ), которые в свою очередь состоят из ячеек МКС;

— кристаллические складчатые ламели ( $\tilde{\alpha}_2$ ), состоящие из кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ), которые в свою очередь состоят из ячеек ОРС;

— промежуточные цепи ( $\tilde{\beta}_1$  и  $\tilde{\beta}_2$ ), прилегающие к  $\tilde{\alpha}_1$  и  $\tilde{\alpha}_2$ ;

— аморфные цепи ( $\tilde{\gamma}$ ), прилегающие к  $\tilde{\beta}$ .

ФИКС с применением полос ножничных колебаний может описать закристаллизованный ПЭ на уровне  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\gamma}$ .

### Соотношение полос ножничных колебаний с литературными данными по НМС ПЭ

На рис. 1 показан Фурье-ИК спектр НПВО в диапазоне 1460—1474 см<sup>-1</sup>.

На всех рисунках далее сплошная линия — исходный Фурье-ИК спектр, пунктир — четвертая производная Фурье-ИК спектра, повышающая разрешение и позволяющая разделить перекрывающиеся полосы [7].

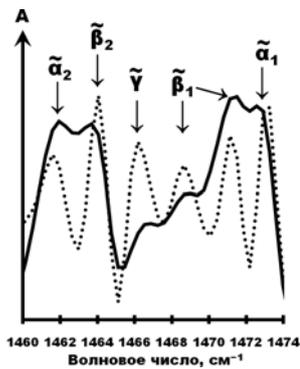


Рис. 1 - Фурье-ИК спектр НПВО для измельчённого внешнего слоя ПЭВПНТУ марки F3802B (такой вид Фурье-ИК спектров соответствует возможностям современных серийных Фурье-ИК спектрометров)

Именно на такое соответствие полос ножничных колебаний ПЭ с НМС указывает работа [8], механизм Джейла (Geil) [2—5], заключающийся в переходе части ОРС в МКС при деформации ПЭ, и механизм Кобаяси (Kobayashi) [9, 10], заключающийся в переходе части  $\tilde{\alpha}_2$  в  $\tilde{\alpha}_1$  при деформации ПЭ (рис. 2, 3 и табл. 1, 2).

Фурье-ИК спектры при деформации гранул ПЭНП 11503-070, ПЭВП ПЭ2НТ22-12 показали переход  $\tilde{\alpha}_2$  и  $\tilde{\beta}_2$  через  $\tilde{\gamma}$  в  $\tilde{\beta}_1$  при постоянной  $\tilde{\alpha}_1$  (табл. 1). Фурье-ИК спектры гранул ПЭСП FВ1350 и ПЭВПНТУ F3802В (табл. 1), показали переход  $\tilde{\alpha}_2$  и  $\tilde{\beta}_2$  через  $\tilde{\gamma}$  и  $\tilde{\beta}_1$  в  $\tilde{\alpha}_1$ , т.е. переход  $\tilde{\alpha}_2 + \tilde{\beta}_2 \rightarrow \tilde{\gamma} \rightarrow \tilde{\beta}_1 \rightarrow \tilde{\alpha}_1$  при деформации не всегда завершается встраиванием цепей в  $\tilde{\alpha}_1$ , останавливаясь на  $\tilde{\beta}_1$ . Это сравнение проведено для измельчённых и целых гранул ПЭНП, ПЭСП, ПЭВП и ПЭВПНТУ. Дополнительно проведено сравнение целых слоёв для ПЭВПНТУ (табл. 1, 2). Для всех случаев с ПЭВПНТУ сильно сжатый образец отличим от других образцов.

Таблица 1 - Влияние сжатия

| VF( $\tilde{\alpha}_1$ ), %                     | VF( $\tilde{\alpha}_2$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_1$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_2$ ), % | VF( $\tilde{\gamma}$ ), % |
|---|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| ФИКС НПВО                                       |                             |                            |                            |                           |
| ПЭНП 11503-070, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |                             |                            |                            |                           |
| 16,2±0,3  | 17,3±0,3                    | 31,4±0,4                   | 19,1±0,2                   | 15,9±0,1                  |
| ПЭСП FВ1350, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$    |                             |                            |                            |                           |

Продолжение таблицы 1

|  |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|
| 19,7±0,4   | 20,8±0,1 | 30,0±0,4 | 17,4±0,2 | 12,4±0,1 |
| ПЭВП ПЭ2НТ22-12, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |          |          |          |          |
| 21,4±0,3   | 20,9±0,4 | 31,8±0,4 | 15,1±0,2 | 11,2±0,3 |
| ПЭВПНТУ F3802В, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$  |          |          |          |          |
| 18,4±0,5   | 18,4±0,3 | 33,2±0,5 | 17,1±0,4 | 13,0±0,4 |
| ПЭНП 11503-070, ↑, ⊞, $\sigma \gg \sigma_{пр}$   |          |          |          |          |
| 16,7±0,2   | 13,5±0,2 | 35,5±0,4 | 17,5±0,4 | 16,5±0,2 |
| ПЭСП FВ1350, ↑, ⊞, $\sigma \gg \sigma_{пр}$      |          |          |          |          |
| 21,5±0,5   | 12,6±0,5 | 34,4±0,5 | 15,3±0,2 | 15,5±0,3 |
| ПЭВП ПЭ2НТ22-12, ↑, ⊞, $\sigma \gg \sigma_{пр}$  |          |          |          |          |
| 21,1±0,4   | 15,5±0,6 | 37,5±0,5 | 13,2±0,2 | 12,7±0,3 |
| ПЭВПНТУ F3802В, ↑, ⊞, $\sigma \gg \sigma_{пр}$   |          |          |          |          |
| 19,6±0,2   | 11,7±0,4 | 39,8±0,4 | 13,6±0,2 | 15,5±0,1 |

Таблица 2 - Влияние условий кристаллизации

| VF( $\tilde{\alpha}_1$ ), %                     | VF( $\tilde{\alpha}_2$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_1$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_2$ ), % | VF( $\tilde{\gamma}$ ), % |
|---|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| ФИКС НПВО                                       |                             |                            |                            |                           |
| ПЭВПНТУ F3802В, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |                             |                            |                            |                           |
| 20,3±0,7  | 19,5±0,6                    | 30,9±0,8                   | 16,2±0,7                   | 13,1±0,4                  |
| ПЭВПНТУ F3802В, ↓, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |                             |                            |                            |                           |
| 19,7±0,5  | 17,5±0,3                    | 32,4±0,4                   | 16,9±0,6                   | 13,5±0,3                  |
| ПлПЭНП, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$         |                             |                            |                            |                           |
| 20,4±0,4  | 23,6±0,7                    | 25,1±0,3                   | 17,5±0,3                   | 13,1±0,1                  |
| ПлПЭВП, ↑, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$         |                             |                            |                            |                           |
| 23,9±0,4  | 28±2                        | 24,3±0,9                   | 14,0±0,3                   | 9,9±0,5                   |
| ФИКС ПР   |                             |                            |                            |                           |
| ПлПЭНП, ↓, ⊞, $\sigma = 0$                      |                             |                            |                            |                           |
| 25,0±0,3  | 17,4±0,3                    | 27,0±0,2                   | 16,5±0,1                   | 14,2±0,2                  |
| ПлПЭВП, ↓, ⊞, $\sigma = 0$                      |                             |                            |                            |                           |
| 25,5±0,1  | 22,2±0,3                    | 23,2±0,2                   | 17,0±0,1                   | 12,3±0,1                  |

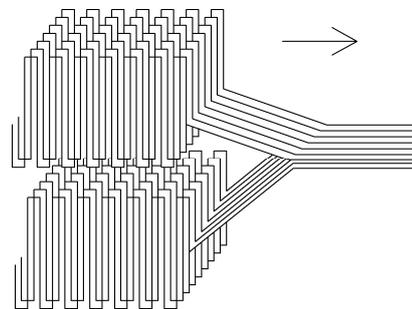


Рис. 2 - Механизм Кобаяси, отражающий переход части  $\tilde{\alpha}_2$  в  $\tilde{\alpha}_1$  при деформации ПЭ

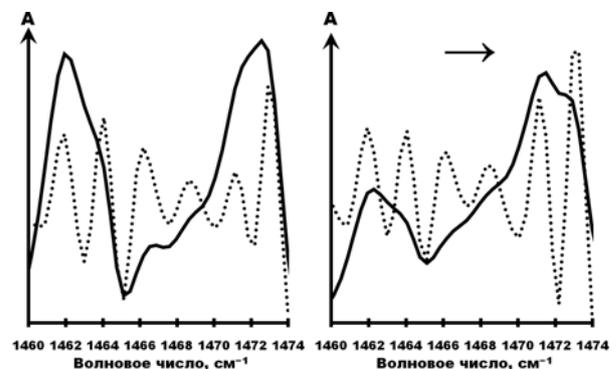


Рис. 3 - Фурье-ИК спектр НПВО для ПЭВП ПЭ2НТ22-12: — (слева) внешний измельчённый слой,  $\sigma \leq \sigma_{пр}$ ; — (справа) внешний целый слой,  $\sigma \gg \sigma_{пр}$

### Соотношение НМС ПЭ внешних и внутренних слоёв с полосами ножничных колебаний

Для выявления объёмной неоднородности ПЭ [11] методом ФИКС НПВО сняты внешние слои ПЛПЭВП и ПЛПЭВП, а внутренние + внешние слои — методом ФИКС ПР (табл. 2).

Особенно хорошо объёмная неоднородность видна на ПЛПЭВП (рис. 4)

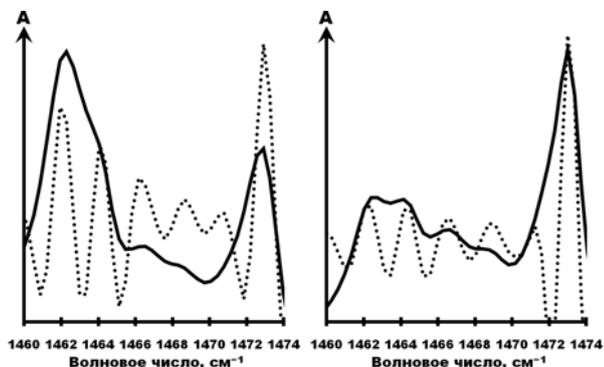


Рис. 4 - Фурье-ИК спектр для ПЛПЭВП: — (слева) при НПВО внешний целый слой,  $\sigma \leq \sigma_{пр}$ ; — (справа) при ПР внутренний + внешний целый слой,  $\sigma = 0$

Неоднородная структура внешних и внутренних слоёв закристаллизованного макрообразца ПЭ (гранул, изделий и т.п.) зависит от условий кристаллизации и часто заключается в преобладании более совершенной выпрямленной структуры во внутренних слоях и преобладании более дефектной складчатой во внешних слоях. Такое различие может быть вызвано различной скоростью кристаллизации в объёме и на поверхности, а так же выталкиванием на поверхность  $\tilde{\alpha}_2$  [12, 13].

Вышеупомянутая объёмная неоднородность показывает различия в направлении от внешних слоёв к внутренним целым слоям, тогда как измельчение будет гомогенизировать внутренние и внешние слои. Это связано с тем, что измельчение уменьшает межмолекулярные взаимодействия цепей в неоднородно закристаллизованном макрообразце ПЭ и позволяет цепям перейти в более выгодное состояние. Поэтому измельчение внешних, внутренних или смешанных слоёв приводит к приблизительно одному и тому же результату (см. табл. 2, 3). Таким образом, измельчение хорошо только при сравнении различных типов ПЭ (ПЭВП, ПЭСВ, ПЭВП и т.д.).

Следовательно, для выявления различий в НМС образцов одного и того же типа ПЭ лучше использовать целые слои.

Объёмная неоднородность и малые объёмы выборок (10) приводят к неоднородности выборок (к разным распределениям) по критерию Краскела-Уоллиса ( $\alpha = 0,05$ ,  $p = 0,000$ , «IBM SPSS Statistics 19») [14].

В связи с этим результаты расчёта содержания  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\gamma}$  представлены в виде медианы и итоговой погрешности, состоящей из приборной погрешности и случайной погрешности. Приборная погрешность

рассчитана через медианы и частные производные, случайная погрешность — через квартильные отклонения.

Квартильное отклонение или полуинтерквартильный размах ( $\pm 25\%$  центральных данных) вместе с медианой необходимы для сравнения центральных тенденций неоднородных экспериментальных выборок [15]. Такие квартильные отклонения позволяют сделать из несимметричных распределений симметричные относительно медианы, что упрощает расчёт и не имеет серьёзных последствий при неоднородности ПЭ и малых объёмах экспериментальных выборок.

### Расчёт объёмных долей $\tilde{\alpha}$ , $\tilde{\beta}$ , $\tilde{\gamma}$ с применением полос ножничных колебаний

Расчёт объёмных долей (VF)  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\gamma}$  ПЭ с применением полос ножничных колебаний основан на следующей зависимости:

$$\begin{aligned} VF(\tilde{\alpha}_1) &= \frac{A_1}{\Sigma A}, \quad VF(\tilde{\alpha}_2) = \frac{A_6}{\Sigma A}, \\ VF(\tilde{\beta}_1) &= \frac{A_2 + A_3}{\Sigma A}, \quad VF(\tilde{\beta}_2) = \frac{A_5}{\Sigma A}, \\ VF(\tilde{\gamma}) &= \frac{A_4}{\Sigma A}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Sigma A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6,$$

зависимость получена при

$$Res = 2 \text{ см}^{-1}, \text{ PhCor} = \text{Forman}, \text{ Ap} = mNB,$$

$$\sigma \leq \sigma_{пр}, \quad \sigma > \sigma_{пр}, \quad \sigma \gg \sigma_{пр},$$

где  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  и  $A_6$  — значения оптической плотности при 1473, 1471, 1468,5, 1466,5, 1464 и 1462  $\text{см}^{-1}$  соответственно, Res — разрешение Фурье-ИК спектрометра, PhCor — метод фазовой коррекции Фурье-ИК спектрометра, Ap — метод аподизации Фурье-ИК спектрометра, mNB — средняя аподизация Нортон-Бира (Norton-Beer, medium),  $\sigma$  — механические напряжения, возникшие при прижатии к элементу НПВО,  $\sigma_{пр}$  — предельно допустимые механические напряжения, возникающие при прижатии к элементу НПВО.

Разрешение — минимальное расстояние по волновому числу, на котором возможно выделение двух ближайших спектральных полос. Разрешение 2  $\text{см}^{-1}$  является граничным, поскольку при разрешении 3  $\text{см}^{-1}$  уже невозможно выделить полосы  $\tilde{\beta}$ . При разрешении  $< 2 \text{ см}^{-1}$  может быть доступно выделение дополнительных полос  $\tilde{\beta}$  с дополнительной конфигурацией.

Фазовая коррекция — алгоритм получения действительного спектра из комплексного спектра — результата Фурье-преобразования интерферограммы.

Мультипликативный метод Мерца (Mertz) и итерационный метод Формана (Forman) являются двумя наиболее распространёнными методами фазовой коррекции и по-разному влияют на спектр. Метод Мерца наиболее пригоден для далеко расположенных пиков, поскольку имеет большую погрешность и сильное сглаживание вследствие алго-

ритма простого перемножения комплексного спектра на корректирующую функцию, вычисляемую по короткой двусторонней интерферограмме [7, 16].

Более точный метод Формана даёт возможность получения симметричной интерферограммы до аподизации и преобразования Фурье, что делает его более гибким инструментом [7, 16].

Аподизация - алгоритм понижения амплитуды боковых лепестков интерферограммы.

Функция аподизации Нортон-Бира является наиболее оптимальной среди существующих функций аподизации. Слабая, средняя и сильная аподизации Нортон-Бира отличаются применяемыми коэффициентами. Из данных трёх видов аподизации для получения хорошей точности спектральных данных в [7] рекомендуется выбирать среднюю аподизацию.

### Оценивание предельных напряжений для ПЭ

Для оценивания предельных напряжений  $\sigma_{пр}$  (при прижатии к элементу НПВО), зависящих от времени нагрузки и температуры, проведён расчёт по формуле [17]:

$$\sigma_{пр} = \left( U_0 - \frac{RT}{1-T/T_m} \ln \frac{\tau}{\tau_m} \right) Y^{-1} \approx \quad (2)$$

$$\approx (1176 - 10,64 \cdot 11,51) 50,4^{-1} \approx 21 \text{ МПа},$$

где  $U_0$  — энергия межмолекулярных взаимодействий сегмента ПЭ,  $U_0 \approx 1176$  кДж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — действующая температура, для данного подхода  $T \approx 296$  К;  $T_m$  — температура плавления ПЭ,  $T_m \approx 385$  К;  $\tau$  — время действия нагрузки, для данного подхода  $\tau \approx 10$  с;  $\tau_m$  — время перемещения сегмента ПЭ,  $\tau_m \approx 10^{-4}$  с;  $Y$  — фактор, отражающий чувствительность ПЭ к нагрузке,  $Y \approx 50,4$  кДж/(моль·МПа) для сжатия.

С учётом релаксации, механизма Кобаяси и одновременного перехода  $\alpha_2 + \beta_2 \rightarrow \tilde{\gamma} + \beta_1 + \alpha_1$  можно предположить ещё большие значения  $\sigma_{пр}$  для данного подхода.

### Влияние условий на результаты расчёта $VF(\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma})$

Результаты расчёта  $VF(\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma})$  приведены в табл. 1—3, в которых использованы следующие обозначения:

↑ — внешний слой толщиной  $\leq 1,5$  мкм от поверхности образца;

↓ — внутренний слой на расстоянии  $> 1,5$  мкм от поверхности образца;

↑ — внутренний и внешний слой;

□ — целый слой площадью  $\geq 4$  мм<sup>2</sup>;

⊞ — измельчённый слой площадью  $\leq 0,25$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0,2—0,4 мм для каждой частицы.

В табл. 1 показано влияние сжатия на поглощение ножничных колебаний ПЭ и соответственно на величину  $VF(\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma})$ . В табл. 2 показано влияние условий кристаллизации на внешние и

внутренние слои ПЭ (гранулы ПЭВПНТУ марки F3802B). В табл. 3 показано влияние измельчения на ↑ и ↓ для ПЭВПНТУ F3802B.

Таблица 3 - Влияние измельчения

| VF( $\tilde{\alpha}_1$ ), %                     | VF( $\tilde{\alpha}_2$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_1$ ), % | VF( $\tilde{\beta}_2$ ), % | VF( $\tilde{\gamma}$ ), % |
|---|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| ФИКС НПВО                                       |                             |                            |                            |                           |
| ПЭВПНТУ F3802B, ↓, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |                             |                            |                            |                           |
| 18,5±0,4  | 19,0±0,4                    | 33,4±0,4                   | 15,9±0,2                   | 13,3±0,2                  |
| ПЭВПНТУ F3802B, ↓, ⊞, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ |                             |                            |                            |                           |
| 18,7±0,5  | 18,6±0,6                    | 33,8±0,6                   | 16,0±0,4                   | 13,7±0,5                  |

### Заключение

По результатам настоящей работы можно сделать следующее заключение:

— показано согласование литературных данных по надмолекулярной структуре полиэтилена по изменению поглощения полос ножничных колебаний;

— установлены различия в НМС ПЭ внешних, внутренних и измельчённых слоёв с применением полос ножничных колебаний;

— показаны технические границы подхода, зависящие от технического прогресса в области конструирования Фурье-ИК спектрометров.

### Литература

- И.А. Деев, В.Г. Бурындин, О.С. Ельцов, О.В. Стоянов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 13, 152—158 (2012).
- Р.Н. Geil, *J. Polym. Sci. A*, 2, 9, 3813—3833 (1964).
- Н. Kiho, А. Peterlin, Р.Н. Geil, *J. Appl. Phys.* 35, 5, 1599-1605 (1964).
- Y. Kikuchi, S. Krimm, *J. Macromol. Sci.—Phys. B*, 4, 3, 461—472 (1970).
- Y. Takahashi, T. Ishida, M. Furusaka, *J. Polym. Sci. B*, 26, 11, 2203—2383 (1988).
- Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров*. Химия, Ленинград, 1966. 336 с.
- P. Griffiths, J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry, 2nd edition*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2007. 529 p.
- Н. Hagemann, H.L. Strauss, R.G. Snyder, *Macromolecules*, 20, 11, 2810-2819 (1987).
- Р.Н. Geil, *Polymer Single Crystals*. Interscience Publishers, New York, 1963. 560 p.
- К. Kobayashi, T. Nagasawa, *J. Polym. Sci. C*, 15, 1, 163-183 (1967).
- В.М. Золотарев, В.И. Лыгин, Б.Н. Тарасевич, *Успехи химии*, 50, 1, 24—53 (1981).
- В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, *Надмолекулярная структура полимеров*. Химия, Ленинград, 1977. 240 с.
- Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. 432 с.
- W.H. Kruskal, W.A. Wallis, *J. Am. Stat. Assoc.* 47, 260, 583—621 (1952).
- П.В. Новицкий, И.А. Зограф, *Оценка погрешностей результатов измерений, 2-е изд.* Энергоатомиздат, Ленинград, 1991. 304 с.
- А.Н. Морозов, С.И. Светличный, *Основы фурье-спектрометрии*. ИНЭПХФ РАН, М., 2006. 275 с.
- С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев, *Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность?* Химия, Москва, 1992. 320 с.

© И. А. Деев - сотр. Екатеринбургского госуд. лесотехнического ун-та; В. Г. Бурындин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки пластмасс Екатеринбургского госуд. лесотехнического ун-та; О. С. Ельцов - сотр. Екатеринбургского госуд. лесотехнического ун-та; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru.