

УДК 677.675.921.32.539.26

С. Ф. Гребенников¹, В. В. Жиженков², Н. Г. Квачадзе², А. Н. Аитова¹, Е. С. Абрамова¹

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИПАРААРАМИДНЫХ ВОЛОКОН ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИПА

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
ул. Б. Морская, д. 18, 191186 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: Grebennikovsf@gmail.com

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
ул. Политехническая, д. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: v.zhizhenkov@mail.ioffe.ru

В полипараарамидных волокнах на стадии формования присутствуют образования жидкокристаллического типа. Для их обнаружения был использован метод сорбции водяного пара. С одной стороны, вода не проникает в кристаллитные и ЖК-образования, а с другой, вода является пластификатором для аморфных областей материала. Вода как пластификатор снижает температуру стеклования полимера, что способствует образованию более упорядоченной, совершенной структуры и улучшению физико-механических показателей волокон. Термообработка и термовытяжка улучшают ориентацию цепей макромолекул и приводят к формированию жидкокристаллической и аморфной структур. При термообработке в области температур стеклования полимера звенья макромолекул получают большие возможности для взаимодействия друг с другом, что способствует дальнейшему совершенствованию надмолекулярной структуры и доориентации ее элементов. Для изучения движения макромолекул при высоких температурах использовали метод ЯМР широких линий (резонанс протонов). Определены и рассчитаны основные характеристики надмолекулярной структуры волокон.

Ключевые слова: полипараарамиды, жидкие кристаллы, надмолекулярная структура, свободный объем, плотность.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.44

S. F. Grebennikov¹, V. V. Zhizhenkov², N. G. Kvachadze², A. N. Aitova¹, E. S. Abramova¹

SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF POLYPARAARAMID FIBERS OF LIQUID CRYSTAL TYPE

¹St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
18 Bolshaya Morskaya St., Saint-Petersburg, 191186, Russia. E-mail: Grebennikovsf@gmail.com

²Ioffe Institute, 26 Politekhnikeskaya St., Saint-Petersburg, 194021, Russia.
E-mail: v.zhizhenkov@mail.ioffe.ru

In polyparaaramid fibers, already at the extrusion stage, there are liquid crystal type formations. The method of water vapor sorption was used for their detection. On the one hand, water does not penetrate the crystallite and liquid crystalline formations, while on the other hand, water is a plasticizer for amorphous areas of the material. Water as a plasticizer reduces the glass transition temperature of polymer, which contributes to the genesis of a more ordered, perfect structure and improves the physical and mechanical properties of fibers. Heat treatment and heat stretching lead to a high degree of orientation of the chains of macromolecules and the generation of liquid crystalline and amorphous structures. When heat treatment occurs in the glass transition temperature range of the polymer, the links of macromolecules get better opportunities for interaction with each other, which contributes to further improvement of supramolecular structure and reorientation of its elements. Wide-line NMR (proton resonance) was used to study the motion of macromolecules at high temperatures. The main characteristics of the supramolecular structure of fibers are determined and calculated.

Key words: polyparaaramids, liquid crystals, supramolecular structure, free volume, density.

Понятие жидкокристаллической структуры (ЖК) вошло в технологию химических волокон при создании полипараарамидных (ППА) волокон СВМ, армос и других [1–3]. Волокна из арамидных полимеров обычно получают формованием из растворов в осадитель. При этом уже в прядильном растворе формируются упорядоченные жидкокристаллические (ЖК) структуры, которые затем переходят в готовые волокна. В зависимости от природы полимера (сополимера) и условий получения волокон надмолекулярная структура полимера может содержать аморфную фазу, кристаллиты и мезоморфную или жидкокристаллическую фазы.

Кристаллическая фаза в *пара-фенилен-терефталамидных* волокнах Кевлар может быть проанализирована обычным рентгеноструктурным методом [4, 5]. Однако для регистрации ЖК-образований в сополимерных волокнах армос (русар) необходимы специальные методы. Так, в работах [6, 7] применен новый методический подход к проведению количественного рентгеноструктурного анализа арамидных волокон в диапазоне углов 2θ 6–46° при одновременном повороте образца и детектора. Авторы показали наличие в волокнах армос-образований ЖК-типа.

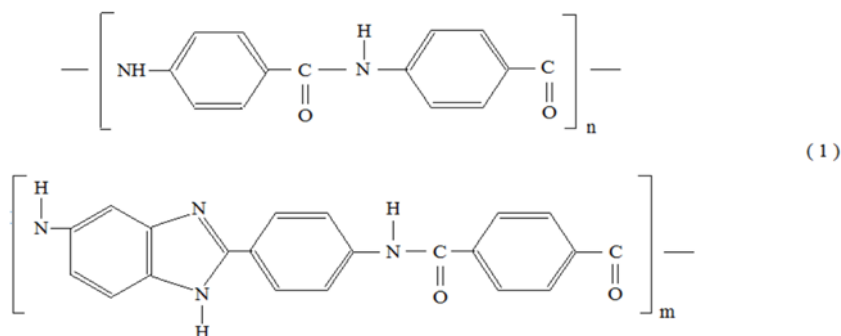
ЖК-образования в волокнах армос также регистрируются методами ЯМР и при изучении сорбции водяного пара, так как вода не проникает в кри-

сталлитные и ЖК-образования [8, 9]. Одновременно вода является пластификатором для аморфных областей ППА волокон и при высокой температуре способствует лучшей структурной модификации полимера при термообработке волокон по сравнению со стандартной технологией [7]. Вода как пластификатор снижает температуру стеклования ППА [10], что, вероятно, способствовало образованию более упорядоченной, совершенной структуры в работе [7] и повышению физико-механических показателей волокон.

Совершенствование технологии производства [11] этих уникальных ЖК высокопрочных волокон требует дальнейшего исследования надмолекулярной структуры волокон и их взаимодействия с водяным паром, так как последнее является, во-первых, эксплуатационным фактором, изменяющим физико-механические свойства, во-вторых, как показали исследования [7], в определенных условиях применение водяного пара в технологии производства может повысить качество волокон.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полипараарамидные нити Кевлар и нити, полученные из сополимера амидобензимидазола с химической формулой повторяющегося звена:



Изучали следующие образцы: ППА-1 – свежесформованные из раствора нити, ППА-2 – термообработанные нити, подвергнутые набуханию в воде в течение четырех месяцев, ППА-3 – термообработанные и термовытянутые нити, ППА-4 – свежесформованные, подвергнутые набуханию в жидкой воде в течение четырех месяцев.

Изотермы сорбции водяного пара измеряли на вакуумных сорбционных весах Мак-Бена-Бакра

с константами кварцевых пружин 2–4 мг/мм. Время достижения равновесия при каждом давлении составляло 6–10 суток. Изотермы сорбции водяного пара ППА имели σ -образный вид, характерный для частично кристаллических полимеров в стеклообразном состоянии (рис. 1). Изотермы адсорбции изоктана, который не вызывает набухания образцов, показали практически полное отсутствие в образцах микро- и мезопор (менее 0,02 см³/г).

Таким образом, водяной пар поглощался образцами по механизму абсорбции в аморфных областях полимера, вызывая его ограниченное набуха-

ние [9]. Плотность образцов (d) измеряли методом гидростатического взвешивания образцов в изооктане, в котором ППА не набухают (табл. 1).

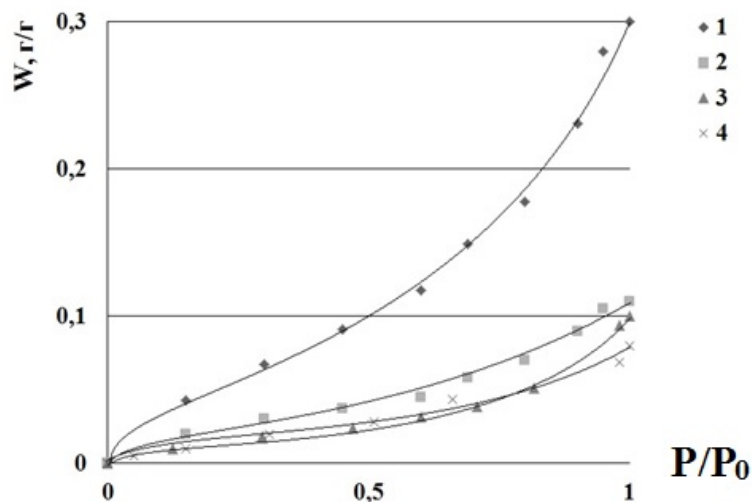


Рис. 1. Изотермы абсорбции водяного пара волокнами ППА-1 (1), ППА-2 (2), ППА-3 (3) и Кевлар (4)

Fig. 1. Isothermal curves of water vapor absorption by fibers of PPA-1 (1), PPA-2 (2), PPA-3 (3) and Kevlar (4)

Для наблюдения за молекулярной динамикой применяли метод ПМР широких линий [12, 13]. Конструкция спектрометра [14] позволяла регистрировать протонные спектры на частоте 30 МГц при разной ориентации волокон относительно магнитного поля в области температур 93–613 К, а при ориентации перпендикулярно магнитному полю прикладывать к образцу растягивающую силу до $4 \cdot 10^3$ Н.

Степень кристалличности полимерных материалов (ПМ) исследовали методом рентгеновской дифрактометрии. Измерения проводили на рентгеновском дифрактометре особого назначения ДРОН-7 с параболическим зеркалом, обеспечивающим монохромность и параксиальность рентгеновских лучей. Запись дифрактограмм проводили на медном излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ с длиной волны $1,54 \text{ \AA}$ в режиме счета отдельных квантов с помощью сцинтилляционного счетчика с эффективностью более 95 %. Степень кристалличности исследуемого образца определяли по соотношению площадей под дифракционными пиками и диффузионным фоном. Однако ЖК-состояние в образцах ППА 1, 2, 3 рентгеноструктурным методом не выявляется, и для его анализа необходимы специальные оптические методы, которые к волокнистым и готовым изделиям достаточно трудно применить. С другой

стороны, в частично кристаллических системах для сорбатов, например воды, доступны только аморфные области, в кристаллиты и ЖК-области сорбат не проникает [8]. Поэтому мы использовали косвенный метод расчета степени кристалличности, исходящий из показателя свойств некоторого реального полимера (C), чисто аморфного (C_a) и чисто кристаллического (C_k) состояния аналога этого полимера:

$$X_C' = (C - C_a) / (C_k - C_a). \quad (2)$$

Под C подразумевается плотность, интенсивность линий спектра или рефлексов на рентгенограмме, сорбция водяного пара, интегральная теплота сорбции [15] и другие свойства, подробно проанализированные в работе [15]. Мы использовали для C интегральную теплоту сорбции воды, аморфным аналогом выбрали образец ППА-4, изотерма сорбции водяного пара которого практически совпадает с вычисленной (для формулы (1) при $m = n$) методом Ван Кревелена [16] для аморфных полимеров. Измеренные нами степени кристалличности рентгеноструктурным методом (X_C) и сорбционным методом (X_C') через интегральные теплоты сорбции водяного пара по уравнению (2) оказались достаточно

близки (для Кевлара $X_c = 64,5\%$, $X_c' = 64\%$, Тварона $X_c = 70\%$, $X_c' = 63\%$; полиамида ПА-6 $X_c = 60\text{--}70\%$,

$X_c' = 67\text{--}70\%$). Полученные результаты для образцов ППА приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры надмолекулярной структуры полипараарамидных волокон

Table 1. Parameters of the supramolecular structure of polyparaaramid fibers

Параметр	ППА-1	ППА-2	ППА-3	ППА-4	Кевлар
X_c	0,06	0,54	0,73	0	0,645
d , г/см ³	1,419	1,428	1,431	1,418	1,428
d_{kp} , г/см ³	1,435	1,436	1,436	—	—
$N_A \Sigma \Delta V_i$, см ³ /г	0,533	0,533	0,533	0,533	0,536
ΔV^{am} , см ³ /г	—	0,172	0,172	—	—
ΔV^{kp} , см ³ /г	—	0,163	0,163	—	—
Данные расчета по [24]					
d_{am} , г/см ³			1,282		1,274
d_{kp} , г/см ³			1,486		1,513
ΔV^{am} , см ³ /г			0,247		0,248
ΔV^{kp} , см ³ /г			0,143		0,125

Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены изотермы сорбции воды полипараарамидными волокнами ППА и Кевлар. Свежесформованные волокна ППА-1 имеют самое высокое влагосодержание (W), термообработка и термовытяжка (ППА-3) резко снижает влагосодержание волокна. Длительная обработка водой термообработанного (без термовытяжки) волокна несколько увеличивает влагосодержание волокна ППА-2. Наиболее низкое влагосодержание – у волокна Кевлар. Изменение влагосодержания волокон связано с упорядочением их структуры под действием температуры в области температур стеклования и термовытяжки. При этом возникают трехмерные кристаллические структуры у волокна Кевлар, которые обнаруживаются рентгеноструктурным методом (табл. 1). В волокнах ППА рентгеноструктурным методом таких образований не обнаружено. Однако, если предположить, что структуры ЖК-типа, как и кристаллиты, недоступны для сорбата, то их содержание можно измерить, например, через отношение интегральных теплот сорбции воды реального образца и аморфного аналога [15]. Результаты таких расчетов приведены в табл. 1, из которой следует, что уже после фильеры в волокнах ППА-1 присутствует 6 % жидкокристаллических образований. Это является следствием того, что уже в растворе для формирования образуются жидкие кристаллы [1, 2], а в фильере и осадительной ванне происходят дальнейшее

ориентирование макромолекул и образование «упорядоченных» структур в уже твердом волокне.

При термообработке в области температур стеклования полимера звенья макромолекул получают большие возможности для взаимодействия друг с другом, что способствует дальнейшему совершенствованию надмолекулярной структуры и доориентации ее элементов. Для изучения такого движения макромолекул при высоких температурах использовали метод ЯМР широких линий (резонанс протонов). Обработку ПМР спектров производили как традиционным методом расчета вторых моментов [17], так и по опробованной ранее на ЖК-сополимерах методике, основанной на анализе формы спектров [18, 19].

Второй момент спектра ЯМР (среднеквадратичная ширина линии) является усредненной, но достаточно информативной характеристикой, в отдельных случаях его значение можно рассчитать теоретически и сравнить с экспериментальным. Изменение второго момента M_2 с увеличением температуры для термообработанного материала представлено на рис. 2.

При низких температурах (до $\sim -180^\circ\text{C}$) движение цепей в полимере заморожено. Значительный вклад во второй момент ПМР спектра в этом случае дает межмолекулярное магнитное взаимодействие протонов.

При размораживании молекулярного движения второй момент ПМР спектра уменьшается. Пунктирной линией на рис. 2 отмечено теоретически

рассчитанное значение второго момента для жесткой одиночной полимерной цепи без межмолекулярного взаимодействия, ориентированной вдоль магнитного поля. По мере подъема температуры величина экспериментального второго момента становится много меньше значения, найденного для жесткой одиночной цепи. Следовательно, при этих температурах макромолекулы не могут рассматриваться как неподвижные.

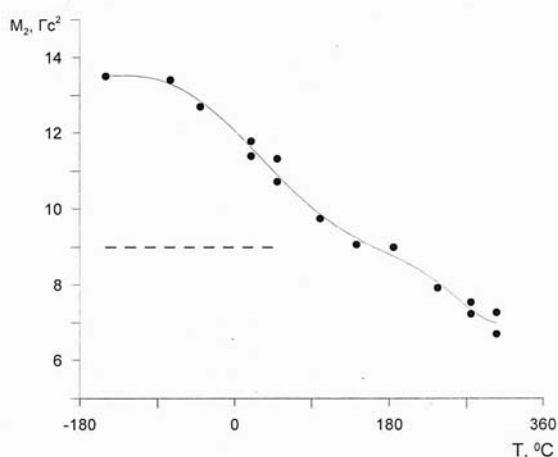


Рис. 2. Зависимость второго момента ПМР спектра от температуры для термообработанных волокон ППА-3 (волокно ориентировано параллельно магнитному полю)

Fig. 2. Temperature dependence of the second moment of PMR spectrum for heat-treated PPA-3 fibers (fibers are parallel oriented to magnetic field)

Макромолекулы, будучи сильно «распрямленными», тем не менее, способны непрерывно изменять свои конформации. Эти изменения могут рассматриваться как результат заторможенных колебаний вокруг одиночных связей. В этом случае

магнитные взаимодействия удаленных протонов становятся весьма малыми (усредняются за характерные времена), межмолекулярный вклад ослабевает. Такое конформационное движение распрямленных цепей характерно для жидкокристаллического состояния, в работах [18, 20] оно было названо «квазисегментальным движением».

При квазисегментальном движении цепи совершают ограниченные изгибные и крутильные колебания в пределах распрямленной трубки диаметром ~ 2 нм [18, 19]. Мы полагаем, что именно это движение обеспечивает структурные перестроения при высоких температурах во время отжига (термообработки) полимера [21, 22, 23]. В свежесформованных волокнах в процессе термообработки улучшается ориентация макромолекул относительно оси волокна. Параметр порядка S можно оценить по ориентации протонных пар в кольцах (парафениленах), измерив расщепление пейковского дублета ($\Delta H_{\text{дубл}}$) в ПМР спектрах АПА-1 для параллельной ориентации волокна в магнитном поле.

Из таблицы 2 следует, что при высоких температурах от 250 до 335 °С в процессе термообработки образца ППА-1 растет параметр порядка S , самопроизвольно увеличивается ориентация макромолекул. Именно в этой области температур в результате квазисегментального движения межмолекулярное (межгрупповое и межцепное) магнитное взаимодействие сильно ослабевает и появляется возможность для перестройки структуры и создания нематического порядка. Этому способствуют случайные рептации макромолекул в виртуальных нанотрубках. В процессе термообработки дефектные области заживают. Охлаждение материала фиксирует ЖК-порядок. При последующем нагреве материала ориентация цепей сохраняется, о чем свидетельствуют данные для ППА-3. По-видимому, это относится и к надмолекулярной структуре материала.

Таблица 2. Параметры порядка для фрагментов цепей ППА-1 и ППА-3

Table 2. Order parameters for chain fragments of PPA-1 and PPA-3

ППА-1			ППА-3		
$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{дубл}}, \text{Гс}$	S	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{дубл}}, \text{Гс}$	S
150	3,42	0,60	150	5,26	0,92
200	3,68	0,64	200	5,32	0,93
250	4,10	0,71	250	5,23	0,91
300	4,60	0,80	300	5,32	0,93
335	5,34	0,93	335	5,30	0,92

Таким образом, ЖК-волокна – это высокоориентированные полимеры со степенью содержания ЖК-образований до 70 % (ППА-3), несколько превышающей степень кристалличности волокна Кевлар. Приведенные в табл. 1 данные позволяют оценить плотность и свободный объем (ΔV) аморфных и ЖК-образований в волокнах. Так, если считать образец ППА-4 аморфным, то $d_{\text{ам}} = 1,418 \text{ г/см}^3$, тогда исходя из уравнения (2) плотность ЖК-образований будет равна:

$$d = \frac{d + d_{\text{ам}}(X_c - 1)}{X_c}. \quad (3)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1: $d_{\text{жк}} = (1,435 \div 1,436) \text{ г/см}^3$. Это позволяет рассчитать по А. А. Аскадскому [24] свободный или «пустой объем» полимера в аморфных ($\Delta V^{\text{ам}}$) и жидкокристаллических образованиях ($\Delta V^{\text{жк}}$):

$$\Delta V = V_M - N_A \Sigma \Delta V_i, \quad (4)$$

где V_M – молярный объем волокна, равный M_{36}/d (в расчетах приняли в уравнении (1) $m = n = 1$), N_A – число Авогадро, V_i – инкремент собственного объема i -го атома. В расчетах использовали величины инкрементов, приведенные в [24].

Из таблицы 1 следует, что для ЖК-волокон свободные объемы $\Delta V^{\text{ам}}$ и $\Delta V^{\text{жк}}$ довольно близки, т. е. если сообщить волокну небольшой «толчок», то можно существенно повысить степень ЖК-образований. Это, вероятно, объясняет результаты работы [7].

Метод А.А. Аскадского [24] позволяет вычислить плотность аморфной части полимера:

$$d_{\text{ам}} = k M_{36} / N_A \Sigma \Delta V_i, \quad (5)$$

где k – коэффициент молекулярной упаковки, в работе [24] показано, что независимо от природы полимера $k = 0,681$.

Данные таких расчетов приведены в табл. 1 для ППА-3 и Кевлара, это позволило вычислить также плотность кристаллитов (или ЖК) $d_{\text{кр}}$ и свободные объемы аморфной и кристаллитной (ЖК) частей полимера. Сравнение опытных и расчетных данных показывает, что плотности ЖК-образований достаточно близки, но аморфная составляющая значительно выше в волокнах ППА по сравнению с расчетом. Вероятно, это связано с высокой степенью упорядоченности (ориентации) даже в аморфных участках надмолекулярной структуры (см. табл. 2).

По сравнению с кристаллическим волокном Кевлар, как и следовало ожидать, плотность кристаллитов превышает плотность ЖК-образований.

Выводы

1. Показано, что в процессах ориентационной вытяжки и термообработки в области температуры стеклования ППА волокон образуется высокоориентированная структура с образованием областей ЖК-типа.

2. Измерены и рассчитаны параметры надмолекулярной структуры волокон жидкокристаллического типа.

Список литературы / References

1. Папков С. П., Куличихин В. К. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 246 с. [Papkov S. P., Kulichichin V.K. Liquid Crystal Polymers. Moscow: Chemistry, 1977, 246 p. (in Russ.).]
2. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. М.: Химия, 1988. 416 с. [Liquid crystal Polymers / ed. by N.A. Plate. Moscow: Chemistry, 1988, 416 p. (in Russ.).]
3. Пахомов П. М., Галицын В. П., Хижняк С. Д., Чмель А. Е. Высокопрочные и высокомолекулярные полимерные волокна. Тверь: ТГУ, 2012. 328 с. [Pachomov P.M., Golitsin V.P., Khizhnyak S.D., Chmel A.E. High-Strong and high-modul polymers fiber. Tver: TGY, 2012, 328 p. (in Russ.).]
4. Penn L., Larsen F. Physicochemical properties of Kevlar 49 fiber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23** (1), 59–73.
5. Yang H.H. Kevlar Aramid Fiber. Chichester, N.-Y.: Intersci. Publ., 1993, 200 p.
6. Завадский А. Е., Захарова И. М., Жукова З. Н. Особенности тонкой структуры арамидных волокон // *Хим. волокна*. 1998. № 1. С. 7–11. [Zavadskii A.E., Zakharova I.M., Zhukova Z.N. Features of the fine structure of aramid fibres. *Fibre Chemistry*, 1998, **30** (1), 6–10. DOI: 10.1007/BF02484386].
7. Захарова И. М., Завадский А. Е. Структурные изменения волокна Армос в результате термообработки в различных условиях // *Хим. волокна*. 2008. № 5. С. 31–33. [Zakharova I.M., Zavadskii A.E. Structural changes in armos fiber as a result of heat treatment in different conditions. *Fibre Chemistry*, 2008, **40** (5), 438–440. DOI: 10.1007/s10692-009-9082-5].
8. Жиженков В. В., Гребенников С. Ф., Бусыгин К. Н., Квачадзе Н. Г., Смотрина Т. В., Смотрин В. А. Образование структур жидкокристаллического типа в полипараамидах // *Высокомолекулярное соед. Сер. А*. 2017. Т. 59, № 2. С. 156–164. [Zhizhenkov V.V., Greben-

- nikov S.F., Busygin K.N., Kvachadze N.G., Smotrina T.V., Smotrin V.A. Formation of Liquid-Crystalline-Type Structures in Poly(paraamides). *Polym. Sci. Ser. A*, 2017, **59** (2), 198–205.
DOI: 10.1134/S0965545X17020110].
9. Смотри́на Т. В., Гребенников С. Ф., Бусыгин К. Н., Смотри́н В. А., Жи́женков В. В., Квача́дзе Н. Г. Разрушение жидкокристаллических структур в параамидных полимерах при набухании в воде // *Высокомо́л. соед. Сер. А*. 2017. Т. 59, № 2. С. 165–173. [Smotrina T.V., Grebennikov S.F., Busygin K.N., Smotrin V.A., Zhizhenkov V.V., Kvachadze N.G. Destruction of Liquid-Crystalline Structures in Paraamide Polymers during Swelling in Water. *Polymer Sci. Ser. A*, 2017, **59** (2), 206–214.
DOI: 10.1134/S0965545X17020080].
 10. Лебеде́ва Н. П., Гребенников С. Ф., Бусыгин К. Н., Мачала́ба Н. Н., Москалю́к О. А. Физико-химические свойства волокнообразующих параамидных полимеров. Обзор. Часть 3. Влияние эксплуатационных факторов на деформационные свойства АПА // *Изв. вузов. Технология легкой промышленности*. 2017. № 2. С. 45–53. [Lebedeva N.P., Grebennikov S.F., Busygin K.N., Machalaba N.N., Moskalyuk O.A. Physico-chemical properties of the paraaramid fiber-forming polymers. *Technology of light industry*, 2017, 2, 45–53. (in Russ.)].
 11. Будницкий Г. А., Мачала́ба Н. Н. О некоторых направлениях научно-исследовательских работ института // *Хим. волокна*. 2001. № 2. С. 4–13. [Budnitskii G.A., Machalaba N.N. Some research trends at the institute. *Fibre Chemistry*, 2001, **33** (2), 85–95. **DOI:** 10.1023/A:1019252617696].
 12. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М. : Химия, 1966. 340 с. [Slo-nim I.Ya., Lubimov A.N. Nuclear magnetic resonance in polymers. Moscow : Chemistry, 1966, 340 p. (in Russ.)].
 13. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М. : Химия, 1978. 312 с. [Perepechko I.I. Introduction to polymer physics. M. : Chemistry, 1978, 312 p. (in Russ.)].
 14. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. NMR studies of molecular mobility in uniaxially stretched oriented polymers. *J. Polym. Sci.: Polymer Phys.*, 1982, **20** (7), 1089–1106.
 15. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М. : Химия, 1976. 232 с. [Parkov S.P., Fainberg E.Z. Interaction cellulose and cellulose materials with water. Moscow : Chemistry, 1976, 232 p. (in Russ.)].
 16. Van Krevelen D.W. Properties of polymers. Amsterdam : Elsevier, 1997, 887 p.
 17. Andrew E.R. Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge : Univ. Press, 1955, 300 p.
 18. Егоров Е. А., Жи́женков В. В. Движения макромолекул в жидкокристаллическом состоянии термотропных ароматических ориентированных полимеров // *Высокомо́л. соед. Сер. А*. 2002. Т. 44, № 7. С. 1119–1126. [Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. Motion of macromolecules in the liquid-crystalline state of thermotropic oriented aromatic polymers. *Polymer Sci. Ser. A*, 2002, **44** (7), 689–694].
 19. Егоров Е. А., Жи́женков В. В., Горшкова И. А., Савицкий А. В. Крупномасштабное движение макромолекул в высокоориентированном жидкокристаллическом полимерном расплаве // *Высокомо́л. соед. Сер. А*. 2004. Т. 46, № 8. С. 1312–1320. [Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova I.A., Savitsky A.V. Large-scale motion of macromolecules in a highly oriented liquid-crystalline polymer melt. *Polymer Sci. Ser. A*, 2004, **46** (8), 790–796].
 20. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova L.A., Savitsky A.V. Molecular mobility in liquid-crystalline phase of oriented wholly aromatic copolyester as revealed by proton magnetic resonance. *Polymer*, 1999, **40** (13), 3891–3894.
 21. Егоров Е. А., Жи́женков В. В. Молекулярная динамика и упрочнение жидкокристаллических полимеров // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47, № 5. С. 914–919. [Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. Molecular Dynamics and Strengthening of Liquid-Crystal Polymers. *Phys. Solid State*, 2005, **47** (5), 942–948.
DOI: 10.1134/1.1924859].
 22. Егоров Е. А., Жи́женков В. В. Рептационные перемещения распрямленных макромолекул в высокоориентированных жидкокристаллических полимерах // *Высокомо́л. соед. Сер. Б*. 2004. Т. 46, № 11. С. 1965–1969. [Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. Reptation Movements of Extended Macromolecules in Highly Oriented Liquid-Crystalline Polymers. *Polymer Science, Ser. B*, 2004, **46** (11–12), 334–337].
 23. Жи́женков В. В., Егоров Е. А., Квача́дзе Н. Г. Молекулярное движение и структурные изменения в полипараамидных волокнах при термообработке // *Физико-химия полимеров*. Тверь, 2011. № 17. С. 3–8. [Zhizhenkov V.V., Egorov E.A., Kvachadze N.G. The molecular motion and structure modifications in polyparaaramid fibers at heat treatment. *Physics and chemistry of polymers*. Tver: Tver University, 2011, 17, 3–8 (in Russ.)].
 24. Аска́дский А. А., Кодра́щенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. М. : Научный мир, 1999. 544 с. [Askadskii A.A., Kondraschenko V.I. Computer – Based Materiology of Polymers. Moscow, Scientific World, 1999, 544 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 6.06.2019 г.

Received 6 June 2019