

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 1

УДК 541.64 : 536.7 : 539.2

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*С. П. Папков*

#### Обзор

Дан обзор работ по исследованию мезоморфного (жидкокристаллического) состояния линейных полимеров на примере ароматических полиамидов *пара*-структуры. Изложены теоретические представления о механизме перехода полимеров в мезоморфное состояние в свете работ Флори по термодинамике полугибкоцепенных и жесткоцепенных полимеров. Приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о реализации жидкокристаллического состояния в полимерах и их растворах. Отмечено практическое значение жидкокристаллических полимерных систем, в частности для получения высокоориентированных, высокопрочных материалов (волокон). Указано на перспективность дальнейшего развития работ в этой области физико-химии полимеров.

При изучении фазовых превращений в полимерных системах основное внимание обычно обращают на переходы между аморфным и кристаллическим состояниями. Третье фазовое состояние конденсированных систем, широко исследуемое в последние годы для низкомолекулярных соединений, а именно мезоморфное (жидкокристаллическое) состояние, пока еще редко привлекает внимание исследователей в области полимеров. Между тем имеются серьезные основания теоретического и практического характера, чтобы предсказать интенсивное развитие этого направления в химии и технологии полимеров в ближайшее время.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению некоторых результатов работ по жидкокристаллическому состоянию полимерных систем главным образом на примере ароматических полиамидов и преследует цель подчеркнуть важность этой проблемы.

В низкомолекулярных системах жидкокристаллическое состояние возникает у ряда веществ после достижения температуры плавления, когда вместо перехода в изотропное состояние с беспорядочным взаимным расположением молекул сохраняется еще взаимный порядок, который хотя и не является трехмерным, но тем не менее характеризуется наличием определенной периодичности в размещении молекул в одном или двух измерениях. Только при дальнейшем повышении температуры прирост кинетической энергии молекул оказывается достаточным для нарушения и этого двух- или одномерного порядка, и система из анизотропного состояния (эта анизотропия проявляется, например, в наличии двойного лучепреломления) переходит в изотропное. Все эти переходы относятся к фазовым переходам первого рода и являются обратимыми, хотя, как и для перехода изотропный расплав — трехмерный кристалл, могут наблюдаться явления переохлаждения. По принципу эквивалентности нагревания и разбавления вещества переход из кристаллического состояния в жидкокристаллическое может быть достигнут и добавлением растворителя. В этом случае получают лиотропную жидкокристаллическую систему.

Основным условием возникновения мезоморфного состояния вещества является асимметричное строение его молекул. Именно это обстоятельство заставляет молекулы после разрушения трехмерной кристаллической решетки находиться в относительном взаимном порядке, сохраняя возможный минимальный объем до тех пор, пока при дальнейшем подъеме температуры (или разбивании) не достигается такой объем, при котором оказывается возможным свободное (хаотичное) размещение асимметричных молекул. Естественно, при малых величинах асимметрии (отношения длины к поперечнику молекулы) не возникает промежуточное фазовое состояние, поскольку свободный объем системы мало изменяется при переходе от частичного порядка к хаотическому размещению, и происходит обычное плавление с образованием изотропного расплава.

Казалось бы, цепные молекулы линейных полимеров должны легко образовывать жидкокристаллические системы, если иметь в виду резкое различие между диаметром и длиной вытянутой макромолекулы.

Указания на возможность существования жидкокристаллического состояния для полимерных систем делались уже давно. Так, например, еще в 1941 г. Каргин и Слонимский [1] в согласии с замечаниями Ландау полагали, что область существования жидких кристаллов в полимерах может оказаться очень широкой. Эту же мысль высказывали Келлер и сотр. [2, 3].

Тем не менее до настоящего времени известен лишь относительно небольшой круг полимерных жидкокристаллических систем. Кажущееся противоречие между потенциальной возможностью образовывать жидкие кристаллы благодаря асимметричному химическому строению макромолекул и малым числом реальных примеров мезоморфного состояния полимеров требует специального рассмотрения, тем более, что существуют, по крайней мере, две причины, объясняющие это обстоятельство.

Первая и главная причина заключается в том, что для проявления мезоморфного состояния требуется не только высокая асимметрия в химическом строении молекулы, но и физическая асимметрия этой молекулы, т. е. действительная вытянутость ее в равновесном состоянии. Подавляющее большинство практически используемых и соответственно теоретически изучаемых полимеров относится к гибкоцепным, для которых равновесным состоянием является конформация статистического клубка. По крайней мере, многие полимеры винильного ряда, среди которых наиболее вытянутой конформацией обладает ПС, не отвечают условию, обеспечивающему упорядочение макромолекул после плавления трехмерных кристаллов.

Степень асимметрии макромолекул возрастает по мере «ужесточения» их, что достигается преимущественно введением в цепь циклических (например, фенильных) звеньев и образованием системы сопряженных связей вдоль цепи. Вопрос о жесткоцепных полимерах и характеристиках степени их гибкости (жесткости) подробно рассмотрен в обстоятельном обзоре Цветкова [4], и здесь нет необходимости останавливаться на этом. Отметим лишь, что в термодинамических расчетах изменения свободной энергии систем полимер – растворитель используют введенный Флори фактор гибкости макромолекул  $f$ . Величина этого фактора определяется энергией, характеризующей предпочтительность жесткой связи перед гибкой.

В предельном случае для свободно-сочлененной цепи фактор гибкости равен единице. При увеличении расстояния между концами цепи вследствие ограничения свободного вращения звеньев цепи вокруг ординарных связей (распрямление макромолекул) фактор гибкости приближается к нулю.

Действительно, только при переходе к изучению термостойких полимеров класса ароматических полиамидов, цепи которых построены из фенильных звеньев, соединенных между собой в *пара*-положении непосред-

ственными амидными группами (что и обеспечивает сопряженность связей и соответственно высокую жесткость цепи), удалось впервые для линейных полимеров обнаружить образование жидкокристаллических систем [5, 6].

Благодаря очень высокой жесткости макромолекул этих полимеров переход их в мезоморфное состояние наблюдается при значительных разбавлениях (до концентраций полимера в растворе 5–10%). Эти полимеры образуют таким образом лиотропные жидкокристаллические системы. Как будет показано ниже, при меньших степенях асимметрии (жесткости) макромолекул такие переходы в анизотропное состояние следует ожидать при значительно более высоких концентрациях полимера. И здесь выявляется вторая причина, по которой до настоящего времени найдено лишь небольшое число полимерных систем, находящихся в мезоморфном состоянии. Многие полимеры обладают повышенной жесткостью, хотя не достигающей тех значений, которые характерны для ароматических полиамидов *пара*-структуры. Но в то же время они существенно отличаются по гибкости макромолекул, например, от полимеров винильного ряда. Поскольку для таких полимеров образование лиотропных жидких кристаллов следует ожидать лишь при высоких концентрациях полимера, необходимо иметь в виду следующие обстоятельства. Во-первых, высококонцентрированные системы обладают столь высокой вязкостью, что практически с ними трудно работать и их очень редко изучают вообще (кроме случаев пластификации полимеров). Во-вторых, констатация анизотропии в таких системах как основного признака перехода в жидкокристаллическое состояние осложнена опять же высокой вязкостью: наведенная механическим путем анизотропия очень медленно релаксирует и практически не бывает уверенности в правильности отнесения наблюданного двойного лучепреломления к истинной анизотропии системы.

Прежде чем перейти к рассмотрению непосредственных примеров жидкокристаллического состояния полимерных систем и оценить возможность дальнейших поисков и исследования таких систем, целесообразно изложить теоретические основы явления самоупорядочения макромолекул и привести некоторые количественные закономерности, связанные с переходом в это состояние.

Вообще явление упорядочения анизотропных частиц в растворе (или дисперсии) наблюдали ранее для таких систем как гели пятиокиси ванадия [7] или растворы вируса табачной мозаики [8–10] в виде отделения упорядоченной фазы (тактоидов). В коллоидной химии образование тактоидов часто приписывают влиянию дальнодействующих сил (см. обзор таких теорий в монографии Ефремова [11]). Однако, как было показано в работах Онзагера [12] и Изихары [13] методами расчета исключенного объема для анизометрических частиц как функции их относительной ориентации, отделение упорядоченной фазы возможно и при отсутствии каких-либо сил, действующих между этими частицами, т. е. может носить чисто энтропийный характер. К сожалению, при определении исключенного объема указанные авторы вынуждены были ограничиться рассмотрением только вторых коэффициентов при виримальном разложении в ряд полученных ими выражений из-за трудности вычисления высших членов этого разложения, и поэтому их выводы распространяются лишь на низкие концентрации частиц в растворе.

Определяющее значение для всей области растворов жесткоцепных полимеров имели теоретические работы, опубликованные Флори в 1956 году по статистической термодинамике полугибких цепных молекул [14] и фазовому равновесию в растворах стержнеобразных частиц, т. е. предельно жестких макромолекул [15]. Используя решеточную модель, которую ранее применяли для вывода известного уравнения состояния гибкоцепных полимеров (уравнение Флори – Хаггинса), и введя параметр, описывающий степень разориентации молекул, Флори вывел уравнение

свободной энергии для растворов полимеров с ограниченной и нулевой гибкостью. При этом оказалось возможным распространить выводы на весь предел концентраций от разбавленных растворов до чистого полимера.

Суть возникновения упорядоченного состояния заключается в том, что при заполнении заданного объема цепными молекулами, в которых каждое последующее звено стремится занять солинейное положение по отношению к предыдущему звену, наступает момент, когда при введении новой макромолекулы нельзя найти такое беспорядочное расположение всей совокупности цепей, при котором нашлась бы подходящая последователь-

**Зависимость критических концентраций мезоморфных переходов от степени асимметрии макромолекул**

| P   | $\varphi^*$ | $\varphi^{**}$ | $\varphi^{**}/\varphi^*$ | $C^*, \%$ | P   | $\varphi^*$ | $\varphi^{**}$ | $\varphi\varphi^{**}/\varphi^*$ | $C^*, \%$ |
|-----|-------------|----------------|--------------------------|-----------|-----|-------------|----------------|---------------------------------|-----------|
| 6,7 | 1,000       | 1,000          | 1,000                    | 100       | 50  | 0,160       | 0,246          | 1,539                           | 21,5      |
| 10  | 0,706       | 0,936          | 1,093                    | 78        | 100 | 0,0806      | 0,1248         | 1,551                           | 11,4      |
| 20  | 0,379       | 0,541          | 1,426                    | 47        | 200 | 0,0404      | 0,0630         | 1,557                           | 5,7       |

ность непрерывных мест для размещения этой дополнительной макромолекулы без нарушения ее ограниченной гибкости (жесткости). Дальнейшее повышение концентрации полимера может быть достигнуто только путем установления порядка (параллельной укладки цепей) или нарушения характеристической гибкости макромолекулы (что приводит к неравновесному состоянию системы).

Для предельно жестких цепей ( $f=0$ ) Флори получил следующее приближенное уравнение, связывающее критическую концентрацию  $\varphi^*$ , до которой раствор может существовать в изотропном состоянии и выше которой наступает распад на изотропную и анизотропную (упорядоченную) фазу, со степенью асимметрии стержнеобразной молекулы (осевым отношением)  $P$

$$\varphi^* \cong \frac{8}{P} \left( 1 - \frac{2}{P} \right)$$

Величина  $P$  пропорциональна молекулярной массе и, следовательно, для больших молекулярных масс минимальная концентрация, необходимая для образования стабильной анизотропии, возрастает обратно пропорционально молекулярной массе.

По мере повышения концентрации объем изотропной фазы убывает и для бесконечно большого  $P$  при достижении концентрации, в 1,56 раза превышающей  $\varphi^*$ , происходит полный переход всего полимера в анизотропное состояние. Далее сохраняется анизотропная фаза переменного состава вплоть до чистого полимера.

В таблице приведены вычисленные Флори критические концентрации начала перехода растворов предельно жесткоцепных полимеров в анизотропное состояние  $\varphi^*$  и концентрации перехода в это состояние всего полимера  $\varphi^{**}$  для случая атермической системы, т. е. когда параметр взаимодействия между полимером и растворителем (параметр Хаггинса  $\chi$ ) равен нулю. Для большей наглядности в этой таблице наряду с объемными долями ( $\varphi^*$  и  $\varphi^{**}$ ) приведены весовые концентрации  $C^*$  при типичной для ароматических полиамидов плотности полимера 1,45 и условно принятой плотности растворителя 1,0.

Если учитывать энергию взаимодействия между полимером и растворителем, т. е. принять  $\chi$  отличным от нуля, то, исходя из выведенного

Флори уравнения для химических потенциалов равновесных фаз (эти уравнения для краткости изложения здесь не приведены), можно получить фазовую диаграмму в координатах  $\chi$  — объемная доля полимера, изображенную на рис. 1.

Особенностью фазового равновесия предельно жесткоцепных полимеров с растворителями является наличие узкого участка сосуществования изотропной и анизотропной фаз (на диаграмме рис. 1 приведен случай для

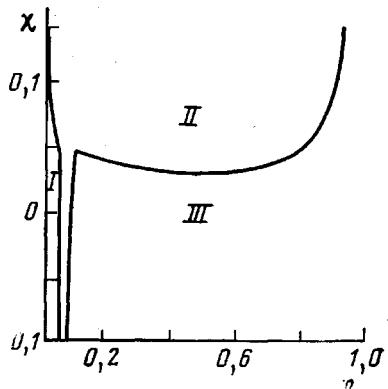


Рис. 1

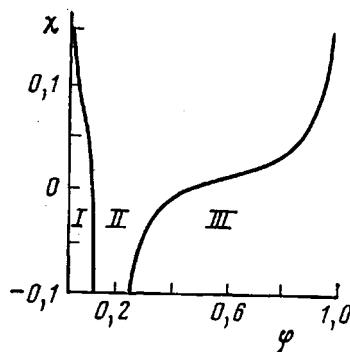


Рис. 2

Рис. 1. Теоретическая диаграмма фазового равновесия для системы предельно жесткоцепной полимер — растворитель в координатах  $\varphi$  —  $\chi$ :

I — изотропный раствор, II — область распада на изотропную и анизотропную фазы, III — анизотропный раствор

Рис. 2. Теоретическая диаграмма фазового равновесия для полимера с фактором гибкости макромолекул  $f=0,1$ . Обозначения те же, что и на рис. 1

$P=150$ ), а также неожиданное расширение этой области при достижении параметром  $\chi$  положительных значений, лишь немного превышающих нуль. Система при этом распадается на две фазы такого состава, что изотропная фаза близка к чистому растворителю, а анизотропная — к чистому полимеру. Это существенно отличается от распада раствора полимера на две аморфные фазы, где такой распад начинается лишь при  $\chi \geq +0,5$ .

Если перевести ординату  $\chi$  на ординаты, обычно используемые при рассмотрении фазового равновесия в системе полимер — растворитель, то для температурной шкалы картина будет перевернутой и расширения гетерогенной области следует ожидать при понижении температуры (для большинства систем за исключением, по-видимому, случаев уменьшения энергии взаимодействия полимер — растворитель с температурой, т. е. для систем с так называемой нижней критической температурой смешения). При использовании в качестве ординаты степени разбавления растворителя нерастворителем сохраняется приведенное на рис. 1 положение диаграммы, поскольку понижение растворяющей способности растворителя отвечает возрастанию  $\chi$ .

Заканчивая краткое описание термодинамики рассматриваемых систем, следует сделать несколько замечаний о тех случаях, когда полимер обладает не предельной, а ограниченной жесткостью, т. е. когда фактор гибкости  $f$  отличен от нуля. В таких системах происходит значительное расширение области сосуществования двух фаз и резкий сдвиг диаграммы в сторону высоких концентраций полимера, как это видно на рис. 2 для случая  $f=0,1$ .

Интересно также отметить, что существует и критическая степень гибкости полимера, выше которой он вообще не может быть переведен в жид-

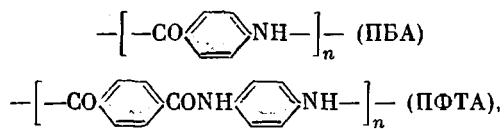
кокристаллическое состояние даже при отсутствии разбавителя. Для высоких молекулярных масс такая предельная величина гибкости, выраженная через параметр гибкости  $f$ , составляет по Флори

$$f_c = 1 - 1/e = 0,63$$

В заключительной части обзора будет сделано несколько замечаний о признаках проявления мезоморфного состояния у некоторых полимеров, обычно относимых к жесткоцепным (например, эфиры целлюлозы), но имеющих параметр гибкости  $f$ , отличающийся от нуля.

Перейдем к краткому описанию некоторых экспериментальных фактов, относящихся к жидкокристаллическому состоянию линейных полимеров.

При исследовании концентрированных растворов ароматических полiamидов — поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), имеющих строение



было установлено, что при достижении определенной концентрации раствор становится двулучепреломляющим, а его вязкость резко понижается. При отстаивании такого раствора происходит разделение (расслоение) на две фазы, одна из которых изотропна (не показывает свечения в поляризованном свете при скрещенных поляроидах), а другая — анизотропна. При рассмотрении капли раствора в поляризационном микроскопе отчетливо различаются области изотропной и анизотропной (радужно окрашенной) фаз. Благодаря поверхностному натяжению на границе раздела двух фаз участки одной из них приобретают сферическую форму. По мере дальнейшего повышения концентрации происходит обращение гетерогенной системы — матричной становится уже не изотропная, а анизотропная фаза и происходит резкое возрастание вязкости системы.

Если исходить из твердого полимера и постепенно вводить в него растворитель, то при достижении некоторой концентрации наблюдается резкое изменение отдельных, присущих кристаллической решетке полимера рефлексов на рентгенограммах и возникновение таких рефлексов, которые свидетельствуют о сохранении упорядоченности только в отношении параллельного расположения макромолекул с произвольными азимутальными разворотами их [6].

Прямое определение концентраций сосуществующих фаз (изотропной и анизотропной) для системы ПБА — ДМАА + 3% LiCl при различных температурах позволило построить диаграмму фазового равновесия этой системы, приведенную на рис. 3, а [16]. Эта диаграмма отвечает той части теоретической диаграммы Флори (рис. 1), которая лежит в пределах ниже расширения области сосуществования двух фаз (ниже  $\chi=0$ ). Типичным для этой части диаграммы является узкая область сосуществования двух фаз. Соотношение объемных долей полимера в двух фазах равно в пределе по приведенным выше расчетам 1,56. Это соотношение для данной системы, как следует из диаграммы рис. 3, а, достаточно близко к теоретическому и составляет  $\sim 1,5$ , что свидетельствует о принципиальной применимости теории Флори к описанию фазовых переходов в системе ПБА — ДМАА.

При более низких температурах намечается тенденция к расширению области сосуществования двух фаз, однако точность прямого определения концентраций не позволяет сделать окончательного заключения об истинном положении диаграммы относительно области перехода к высококон-

центрированным анизотропным фазам. Исследование при более низких температурах ограничено температурами замерзания растворителя. Косвенным доказательством того, что левая ветвь кривой существующих фаз несколько изменяется с температурой, является следующий экспериментальный факт. Если исходить при комнатной температуре из раствора, концентрация которого на несколько десятых долей процента превышает критическую концентрацию  $C^*$ , то при повышении температуры до 100–130° изотропный раствор превращается в изотропную систему, а при охлаждении вновь становится анизотропным. Это обстоятельство дало основание предложить в одной из работ [17] гипотетическую диаграмму фазового равновесия, на которой кривые состава равновесных фаз смещаются в сторону высоких концентраций, причем выше температуры кипения растворителя гипотетическая кривая перехода от изотропной фазы к анизотропной заканчивается для чистого полимера в области температур, превышающих температуру плавления ПБА. Такое предположение сделано на основании того, что в чистом полимере, не содержащем растворителя, по аналогии с низкомолекулярными жидкокристаллическими системами после плавления полимер переходит в мезоморфное состояние, а затем при дальнейшем повышении температуры – в изотропный расплав. Однако построение полной диаграммы состояния системы, включая точки перехода чистого полимера, не может быть экспериментально осуществлено из-за относительно невысокой температуры кипения растворителя, а также вследствие того, что температура интенсивного термического распада полимера лежит ниже его температуры плавления. Поэтому приведенная в работе [17] диаграмма имеет в принципе лишь теоретический характер как один из возможных вариантов картины фазового равновесия в системе жесткоцепной полимер – растворитель.

Еще одним ограничением для построения более полной диаграммы даже в областях ниже температуры кипения растворителя является то, что при продолжительном выдерживании системы при повышенных температурах (с целью достижения расслоения фаз) происходит кристаллизация полимера. Кривые диаграммы на рис. 3, а обрываются в точках, где при выдерживании в течение нескольких суток наблюдается помутнение системы. Это является свидетельством начавшейся кристаллизации. Такой факт интересен сам по себе, поскольку является примером своеобразной суперпозиции двух типов равновесия в лиотропной системе: кристаллического (с выделением кристаллической фазы) и мезоморфного (с выделением анизотропных фаз), причем в определенной области температур мезоморфное равновесие метастабильно по отношению к кристаллическому, подобно тому, как это имеет место для монотропных жидкокристаллов низкомолекулярных веществ, где мезоморфное состояние может существовать в переохлажденных расплавах ниже точки плавления вещества. К сожалению, вопрос о фазовых равновесиях в лиотропных жидкокристаллических системах недостаточно детально разработан, а в отношении полимерных систем вообще нет достаточных данных даже для первичного анализа.

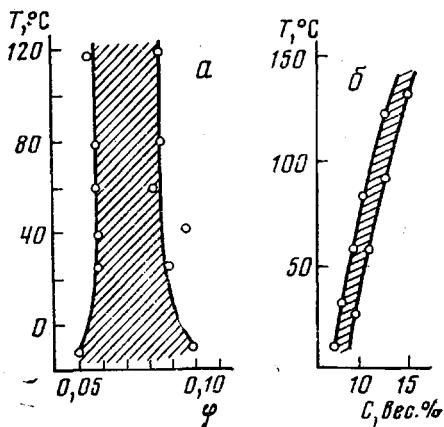


Рис. 3. Экспериментальная диаграмма фазового равновесия для системы ПБА – ДМАА (а) и ПФТА –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б). Заштрихована область существования смеси изотропной и анизотропной фаз

В приведенном примере с системой ПБА – ДМАА температурная зависимость критических концентраций  $\phi^*$  мала. В другой системе – ПФТА –  $H_2SO_4$  эта зависимость оказывается значительной, как это видно из рис. 3, б, заимствованного из работы [18]. Не исключено, что в данной системе макромолекулы ПФТА более гибки и их гибкость повышается с температурой в большей степени, чем это характерно для системы ПБА – ДМАА.

В связи с этим следует сделать несколько дополнительных замечаний о гибкости макромолекул ароматических полиамидов *пара*-структуры. Одним из косвенных показателей гибкости макромолекул является степенной показатель  $a$  в уравнении Марка – Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ .

Известно, что для предельно жестких цепей этот показатель близок к 1,8 [19]. По данным работы [20], основанным на седиментационных исследованиях в ультрацентрифуге для ПБА, эта величина оказалась равной 1,64. Сходный результат был получен Цветковым и сотр. [21]. Для ПФТА в серной кислоте значения  $a$  значительно ниже и по разным данным лежат в пределах 1,09–1,16 [22, 23]. Это указывает на относительно большую гибкость макромолекул ПФТА в серной кислоте, хотя он, безусловно, относится к жесткоцепным полимерам. Как известно, показатель  $a$  для гибкоцепных полимеров лежит ниже 0,8.

Чтобы оценить, насколько рассматриваемые здесь полимеры близки по жесткости макромолекул к предельному случаю (стержневидные молекулы), интересно было провести определение константы  $a$  по приводившемуся выше уравнению Флори, которое связывает осевое отношение  $P$  (оно для предельно жестких стержней прямо пропорционально молекулярной массе) и критическую концентрацию  $\phi^*$  перехода изотропной системы в анизотропную. Для ряда образцов ПБА в ДМАА были определены концентрации  $\phi^*$  и измерены величины характеристических вязкостей  $[\eta]$ . Результаты этих измерений приведены на рис. 4, заимствованном из работы [24]. Рассчитанные на основании этих данных молекулярные массы позволили найти следующие константы в уравнении Марка – Хаувинка:  $[\eta] = 1,59 \cdot 10^{-8} M^{1,85}$ .

Величина  $a$  несколько превышает теоретическую и отличается, хотя и не очень значительно, от определенной экспериментально другими методами. Это свидетельствует о том, что жесткость макромолекул ПБА, не являясь предельной (отсюда повышенное значение  $a$ , вычисленное из предположения о предельной жесткости из величины  $\phi^*$ ), все же достаточно близка к ней.

Переход в жидкокристаллическое состояние характеризуется и резким изменением вязкостных свойств системы. Известно, что вязкость растворов полимеров возрастает с концентрацией очень быстро за счет взаимодействия между вытянутыми макромолекулами. Это особенно характерно для жесткоцепных полимеров. Но, как уже кратко отмечалось выше, после достижения критической концентрации образования анизотропной системы наблюдается резкое уменьшение вязкости. Затем по мере дальнейшего повышения концентрации начинается новый столь быстрый подъем вязкости, что система переходит практически в нетекущее состояние. Важно подчеркнуть, что от начального падения вязкости при появлении анизотропной фазы до достижения нетекущего состояния система проходит тот интервал концентрации, который отвечает приближенно узкому «коридору» существования двух фаз на диаграмме фазового равновесия. В качестве примера на рис. 5 представлено изменение вязкости с концентрацией для системы ПФТА –  $H_2SO_4$  [18]. Вязкость изотропного 8,5%-ного раствора (около критической концентрации) чрезвычайно высока. Она значительно превосходит вязкость эквиконцентрированных растворов гибкоцепных полимеров, но после перехода в анизотропное состояние падает до уровня вязкости 4,5%-ного изотропного раствора, хотя в этот момент концентрация составляет 9–11%. Новый подъем вязкости от ~1000 *пуз* до

перехода к практически нетекучей системе, обладающей резко выраженной эластичностью, совершается в области 13–14%, т. е. в пределах ~1%. Отношение концентраций между участками пиков вязкостных свойств составляет ~1,5, что близко к ширине «коридора» на фазовой диаграмме Флори.

Интересна и температурная зависимость вязкости анизотропных систем. В области изотропных растворов наблюдается обычное понижение

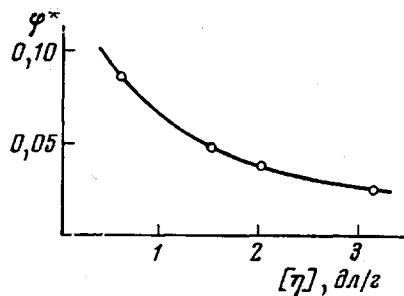


Рис. 4

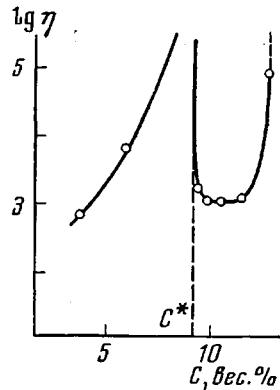


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\varphi^*$  от  $[\eta]$  для системы ПВА – ДМАА + 3% LiCl

Рис. 5. Изменение вязкости раствора ПФТА в  $H_2SO_4$  с концентрацией полимера  $C$ .  $C^*$  – критическая концентрация перехода в анизотропное состояние

Рис. 6. Вязкость 5,5%-ного раствора ПВА в ДМАА в зависимости от температуры, образец с  $[\eta]=2,96$  дЛ/г

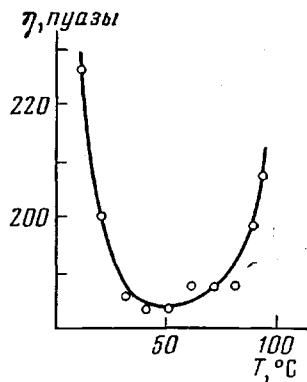


Рис. 6

вязкости с температурой. Анизотропные растворы с концентрацией, относительно далеко отстоящей от критической ( $\varphi^*$ ), также очень резко уменьшают вязкость с ростом температуры. Но если концентрация анизотропной системы близка к критической, то при повышении температуры может произойти переход из анизотропного в изотропное состояние и вязкость возрастет. Такой необычный для гибкоцепных полимеров рост вязкости с температурой продемонстрирован на рис. 6 для системы ПВА – ДМАА [25].

Одной из важных особенностей полимеров, образующих лиотропные жидкокристаллические системы, является их способность выделяться из растворов в своеобразных морфологических формах, имеющих фибрillлярную структуру. На рис. 7 приведен макроскопический снимок осадка ПВА, полученного приливанием раствора полимера в избыток нерастворителя – ацетона [26]. Отчетливо видна волокнистая структура осадка, принципиально отличная от структуры обычных осадков гибкоцепных полимеров, имеющих форму изометрических частиц (хлопьев).

Такая необычная форма осадков может рассматриваться как своеобразный критерий жидкокристаллического состояния полимерных систем.

В частности, Чиффери [27] использует оценку морфологии осадка как подтверждение факта изменения жесткости макромолекул в экспериментах по исследованию растворов поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата.

Анизометрическая форма выделенных из растворов жесткоцепных полимеров выявляется еще более резко при рассмотрении их в электронном микроскопе. Как видно из рис. 8, где представлен осадок ПБА (осаждение ацетоном из 1%-ного раствора полимера в ДМАА), рост новой фазы про-

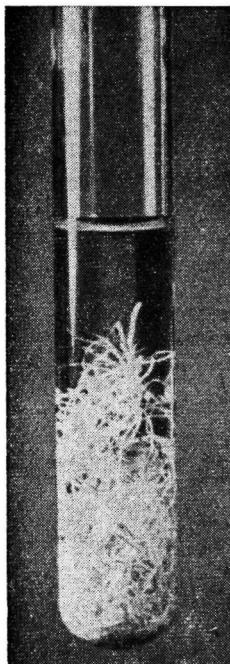


Рис. 7

Рис. 7. Осадок, полученный выливанием анизотропного раствора ПБА в избыток ацетона

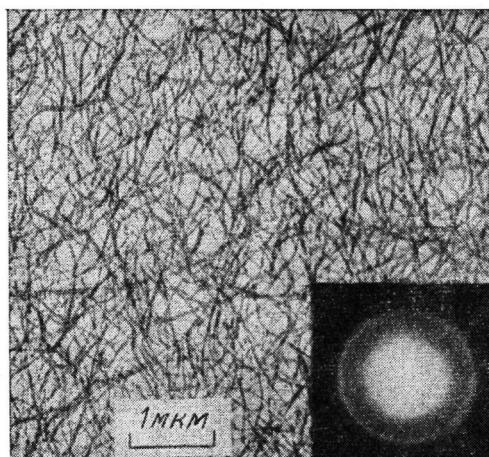


Рис. 8

Рис. 8. Электронно-микроскопический снимок осадка ПБА, полученного при растекании 1%-ного раствора полимера на поверхности ацетона

текает с исключительно высокой скоростью в одном направлении по сравнению со скоростями роста в двух других направлениях.

В связи с рассмотрением рис. 8 необходимо сделать одно замечание общего характера. Представленный на этом рисунке осадок получен не из анизотропного исходного раствора полимера, а из изотропного с концентрацией 1%. Подобные же осадки получаются и из анизотропных растворов. Но образование асимметричных частиц из изотропного исходного раствора свидетельствует о том, что в ходе осаждения система прошла стадию жидкокристаллического состояния. Чтобы пояснить это обстоятельство, необходимо обратиться к диаграмме фазового равновесия, изображенной на рис. 9. Как следует из этой диаграммы, если исходить из изотропного раствора с концентрацией  $\phi_0$  (ниже  $\phi^*$ ) при значениях  $\chi_0$  ниже 0, т. е. из условий, когда раствор изотропен, то путем изменения  $\chi$  в сторону его увеличения, например до  $\chi_1$  (это может быть достигнуто, как отмечено ранее, введением в систему нерастворителя), можно привести систему в ту область, где при исходной концентрации  $\phi_0$  система окажется уже нестабильной и распадается на фазу, практически не содержащую полимера, и на анизотропную фазу  $\phi_1^*$  с очень низким содержанием раствори-

теля (осадок). Жидкокристаллическое состояние системы проявляется в этом случае в виде роста полимерной фазы с предпочтительной скоростью в одном направлении, т. е. в виде образований частиц фибриллярной формы. Возможны и другие, промежуточные стадии на пути перехода к жидкокристаллической фазе. Обычное для полимерных систем явление пересыщения и переохлаждения может иметь место и здесь. Действительно, при введении значительного избытка осадителя значение параметра  $\chi$  может оказаться большим, чем 0,5. Это обозначено на диаграмме рис. 9 точкой  $\chi_2$  и отвечает условию возникновения распада системы на две фазы,

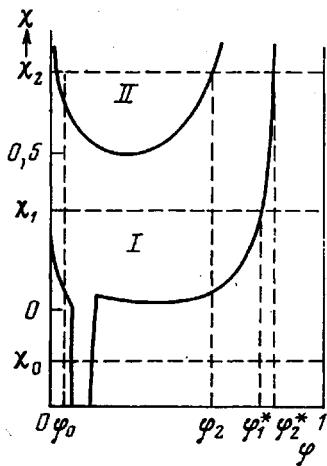


Рис. 9

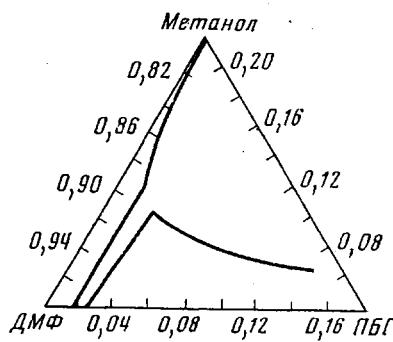


Рис. 10

Рис. 9. Суперпозиция мезоморфного (I) и аморфного (II) распада раствора жесткоцепного полимера на сосуществующие фазы. Объяснение в тексте

Рис. 10. Фазовая диаграмма тройной системы ПБГ - ДМФ - метанол

одна из которых представляет собою практический чистый растворитель (плюс осадитель), а вторая — полимерную аморфную фазу состава  $\varphi_2$ . Но эта последняя фаза нестабильна по отношению к мезоморфному равновесию. Ее образование обязано тому, что скорость возникновения зародышей аморфной фазы, как менее упорядоченной, выше, чем скорость возникновения более высокоупорядоченной мезоморфной фазы с концентрацией  $\varphi_2^*$ . Аналогичное положение имеет место и для монотропных низкомолекулярных жидкокристаллических систем, где скорость образования трехмерных (истинных) кристаллов ниже, чем скорость возникновения жидкокристаллической фазы, имеющей более низкий порядок. Примером может служить холестерилолеат [28].

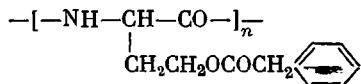
Нестабильная фаза с концентрацией  $\varphi_2$  превращается в устойчивую анизотропную фазу  $\varphi_2^*$ . Таким образом, первоначально возникает своеобразный «пересыщенный» аморфный (изотропный) раствор, из которого и образуется анизотропный осадок полимера. Вероятность такого механизма возникновения жидкокристаллических систем отмечалась ранее [29] в связи с рассмотрением вопроса о возможности образования волокон с упорядоченной (мезоморфной) структурой из исходных изотропных растворов жесткоцепных полимеров.

До сих пор мы обсуждали в настоящем обзоре в качестве мезоморфных полимерных систем преимущественно растворы ароматических полимеров *пара*-структуры. Это вполне объяснимо, поскольку такие полимеры, как ПБА и ПФТА (а также некоторые хлорзамещенные этих соединений) являются наиболее типичными примерами линейных полимеров с очень высокой жесткостью цепей. Правда, еще более высокую жесткость следо-

вало бы ожидать от полифенилена, но этот полимер не растворяется ни в одном из известных растворителей, поскольку малое изменение энтропийного члена свободной энергии не компенсируется в этом случае энталпийным членом из-за отсутствия полярных групп, энергично взаимодействующих с молекулами растворителя, как это имеет место в случае полиамидов. Можно было бы ожидать проявления жидкокристаллических свойств у так называемых лестничных полимеров, которые должны обладать минимальной гибкостью, обусловленной только деформацией валентных связей, а не вращением звеньев. Однако в реальных образцах таких полимеров, получаемых обычно циклизацией линейно расположенных в цепи полимера групп, циклизация не завершается полностью, и в двухтяжной цепи сохраняются участки с ординарной связью, резко повышающие гибкость макромолекулы.

Вероятно, дальнейшие исследования в области синтеза полимеров, обладающих высокой жесткостью макромолекул и одновременно высоким сродством к растворителям, позволят найти другие примеры полимерных лиотропных жидкокристаллических систем. Пока, к сожалению, приходится ограничиться приведенными выше примерами.

Однако необходимо отметить, что жесткие макромолекулярные стержни могут образовываться не только за счет основных связей, как у ароматических полиамидов, но и за счет внутримолекулярных водородных связей, примером чему являются белковые молекулы и очень широко используемый в качестве модели белковых молекул их синтетический аналог — полигамма- $\gamma$ -бензил-L-глутамат (ПБГ) формулы



В растворителях, не препятствующих образованию внутримолекулярных водородных связей, макромолекулы полипептидов (в том числе и ПБГ) образуют  $\alpha$ -спирали, которые обладают очень высокой жесткостью, в результате чего такие молекулы при достижении критической концентрации могут перейти в жидкокристаллическое состояние. Наиболее подробно это изучено на примере ПБГ, образование мезофазы в растворах которого было открыто еще в 1950 году Эллио и Амброзом [30], а затем подробно изучено Робинсоном [31–33] и Миллером с сотр. [34]. Не останавливаясь подробно на свойствах жидкокристаллических систем на основе ПБГ и его аналогов, отметим, что оптические и реологические свойства, а также морфология осадков [27] совпадают с таковыми для рассмотренных выше ПБА и ПФТА. Диаграмма состояния характеризуется также наличием узкого «коридора» в области существования изотропной и анизотропной фаз, а при введении третьего компонента (осадителя) наблюдается предсказываемое Флори расширение гетерогенной области, как это видно на рис. 10, передающем результаты исследований Накаджимы с сотр. [35].

На этом можно было бы ограничить рассмотрение жидкокристаллического состояния полимеров. По-видимому, нет оснований делать строгое различие по типу механизма возникновения жесткости цепей между ПБГ и другими полимерами [4], относя ПБГ к гибкоцепным полимерам на том основании, что «ожестчение» цепи достигается у этого полимера только в специальных растворителях. Но анализ систем с ПБГ осложняется тем обстоятельством, что большой объем боковых групп и их взаимодействие с растворителем затрудняет непосредственные термодинамические расчеты фазового равновесия. Действительно, боковые цепи составляют 75% массы макромолекулы ПБГ, и последнюю следует рассматривать как проницаемую жесткую стержнеобразную структуру [34]. Вероятно, этим объясняется особенность в поведении данной системы, на что указывается

в работе Чифферри [27], где изучен эффект осаждения полимера в зависимости от типа растворителя и концентрации полимера даже в области спирализованного состояния макромолекул.

Кроме того, рассмотрение растворов ПБГ в качестве примеров лиотропных жидкких кристаллов удобнее сделать в аспекте применения найденных закономерностей к изучению особенностей поведения биологических систем (организация белковых структур, мембранные эффекты и т. п.) В настоящем же обзоре внимание акцентировано на приложении анализа полимерных жидкких кристаллов к объяснению свойств некоторых технических материалов (в частности, волокон), для получения которых используют жесткоцепные линейные полимеры.

По этой же причине здесь не обсуждаются те случаи жидкокристаллических систем, где образование их вызвано не энтропийным механизмом за счет жесткости основной цепи, а взаимодействием регулярных боковых привесков в макромолекуле, как это наблюдается для гребнеобразных полимеров с боковыми группами различного типа. Эти случаи, в которых упорядочение боковых групп возможно благодаря гибкости, а не жесткости основной цепи, подробно описаны в работах Платэ, Шибаева [36, 37], Америка, Кренцеля и сотр. [38], а также Цветкова и сотр. совместно с указанными исследователями [39, 40].

Остановимся на некоторых практических аспектах использования жидкокристаллического состояния полимеров и прежде всего ароматических полиамидов типа ПБА и ПФТА. Способность к самоупорядочению как термодинамически устойчивому состоянию имеет исключительно важное значение для получения ориентированных полимерных материалов и прежде всего волокон. Прочностные свойства ориентированных материалов определяются соотношением энергии разрыва макромолекул по линии основной химической связи в цепи и энергии разрушения межмолекулярных связей [41]. При полной ориентации макромолекул вдоль оси волокна на разрыв работают только основные химические связи, что приводит к увеличению прочности на порядок и более по сравнению с прочностью неориентированного полимера, где существенная доля прочности определяется более слабыми межмолекулярными связями. Созданию высокоориентированных материалов из гибкоцепных полимеров препятствует стремление макромолекул этих полимеров к разупорядоченному состоянию, которое термодинамически равновесно для них. В случае жесткоцепных полимеров даже небольшая вытяжка волокна приводит к устойчивому высокоориентированному состоянию.

Собственно, именно в результате поиска полимеров, пригодных для получения высокопрочных и высокомодульных термостойких волокон, было обращено внимание на ароматические полиамиды *пара*-структуры, которые, как оказалось, способны переходить в термодинамически устойчивое анизотропное (жидкокристаллическое) состояние [5, 6, 42]. Волокна, разработанные на основе этих полиамидов, имеют разрывную прочность, доходящую до  $300\text{--}350 \text{ кГ/мм}^2$ . Для волокон из гибкоцепных полимеров характерна обычно достигаемая прочность  $25\text{--}75 \text{ кГ/мм}^2$ . Особенно резкое различие наблюдается в значениях модулей упругости. Для волокон из ароматических полиамидов величина модуля может превышать  $10\,000 \text{ кГ/мм}^2$ , что делает такие волокна особенно ценными для армирования пластмасс. При этом получают конструкционные материалы, которые по удельной прочности (отнесенной к плотности материала) превышают свойства специальных легированных сталей и являются серьезным конкурентом металлов. Значительный выигрыш может быть получен и при использовании таких волокон в качестве корда для шин.

Для полимеров с предельной или близкой к предельной жесткостью цепи проявление перехода в жидкокристаллическое состояние относительно легко констатируется благодаря тому, что этот переход совершается при больших разбавлениях (низких концентрациях полимера в растворе).

Для полимеров с жесткостью цепи, которая значительно ниже, чем у описанных полиамидов, но еще достаточно высока, чтобы не перейти того предела, который задается указанным выше критическим значением фактора гибкости по Флори ( $f_c=0,63$ ), констатация перехода в мезоморфное состояние затруднена. В этом случае такой переход должен совершаться при очень высоких концентрациях полимера или наблюдаваться преимущественно в чистом полимере. Принимая в качестве величины жесткости осевое отношение  $P$  и приписывая полугибким (полужестким) полимерам условные значения  $P$ , можно видеть из приведенного ранее уравнения Флори, что в твердом полимере это минимальное отношение осей должно составлять  $\sim 7$ . Грубо говоря, если молекула состоит из жестких участков с числом звеньев порядка 7–10 (при равенстве длины и поперечника звена) и если еще не осуществлен переход полимера в истинно кристаллическое состояние, можно наблюдать возникновение мезофазы.

Как показали ИК-спектроскопические исследования расплавов изотактического ПП, сегменты макромолекул значительной протяженности находятся в спиральной конформации, т. е. обладают жесткостью. На основании анализа переходов в расплавах полиолефинов по измерению теплопемкости Смит [43] констатировал сходство наблюдаемых переходов с теми полимезоморфными превращениями, которые имеют место при нагревании безводных натриевых мыл (Na-пальмитат, Na-стеарат и др.). Смит справедливо считает, что жидкокристаллическое состояние расплавов полимеров является более общим и значительно более важным свойством, чем считалось до сих пор.

В подтверждение этого замечания Смита можно привести следующий факт, косвенно свидетельствующий о нахождении некоторых расплавов полимеров в жидкокристаллическом состоянии при условии, что макромолекулы таких полимеров сохраняют после плавления «жесткие» сегменты (за счет, например, частичной спирализации). Известно, что ПТФЭ выше температуры плавления ( $327^\circ$ ) не приобретает текучести, а рентгенографические исследования показывают неизменность текстуры материала. Действительно, для того чтобы достичь «спекания» частиц этого полимера, необходимо нагреть его до более высокой температуры. Такое поведение ПТФЭ может быть объяснено переходом его после плавления в мезоморфное состояние благодаря сохранению у макромолекул спиральных участков достаточной протяженности.

Другим косвенным подтверждением переходов в жидкокристаллическое состояние полугибких полимеров является самопроизвольное удлинение предварительно ориентированных волокон и пленок из этих полимеров. Здесь необходимо для пояснения обратиться к следующему замечанию Флори в его работе [14]. Исходя из того, что эфиры целлюлозы можно отнести к полимерам, обладающим достаточно большой жесткостью цепи (например, для нитрата целлюлозы  $f=0,074$ ), Флори считает, что для них при охлаждении от значительно высоких температур или при быстром испарении растворителей можно ожидать перехода в упорядоченное состояние. Однако подвижность макромолекул может оказаться недостаточной, чтобы осуществить необходимую перестройку. В этих условиях цепи не достигают равновесного состояния и вынуждены принять искаженную конформацию, чтобы обеспечить заполнение пространства с меньшей плотностью. Если затем подвергнуть такой материал нагреванию или увлажнить его, чтобы перевести в область выше точки стеклования, то благодаря приобретенной подвижности начинается переход цепей в распрямленное состояние (самоупорядочение), которое не было достигнуто ранее при быстром охлаждении или испарении растворителя. Если предварительно материал был слегка ориентирован в каком-либо направлении, то в этом направлении будет наблюдаваться спонтанное удлинение материала. Такое явление наблюдали, в частности, для пленок [44] и волокон [45] из ацетата целлюлозы, причем удлинения достигали значительной вели-

чины, существенно превышающей тепловое расширение или набухание материала.

Такое же удлинение волокон из гидратцеллюлозы при быстром нагревании их выше точки стеклования ( $220\text{--}230^\circ$ ), но ниже температуры резкого термического распада ( $280^\circ$ ) было констатировано в работе [46]. Аналогичные явления наблюдаются и для других волокон из полимеров с повышенной жесткостью цепей.

В связи с рассмотрением вопроса о переходах в мезоморфное состояние полимеров с полужесткими цепями следует особо отметить теоретические исследования Френкеля [47, 48] о влиянии энергетических факторов физико-химического происхождения, которые могут быть выражены через параметр взаимодействия полимер – растворитель  $\chi$ , на фактор гибкости  $f$  так, что он может быть изменен от величины выше критической ( $>0,63$ ) до величин, приближающихся к нулю, т. е. до условий, при которых образование упорядоченной мезофазы оказывается возможным. Аналогичным образом величина  $f$  может быть изменена и действием внешних полей, в результате чего при наличии, например, стационарного ориентирующего поля система гибкоцепных макромолекул может оказаться эквивалентной системе жесткоцепных макромолекул.

Следует, вероятно, ожидать и дальнейших исследований, расширяющих и углубляющих теорию полугибко- и жесткоцепных полимеров. Это тем более оправдано, что, по мнению Флори [14], даже при истинной (трехмерной) кристаллизации первой и наиболее важной стадией является кооперативное упорядочение (параллелизация) цепей, а лишь затем наступает стадия наиболее эффективной их упаковки с возрастанием межмолекулярного взаимодействия.

Суммируя изложенный в настоящем обзоре материал, можно прийти к выводу, что фазовый переход полимеров в мезоморфное состояние представляет собой такое же закономерное явление, как и для низкомолекулярных соединений. Определяющим условием для возникновения лиотропных жидкокристаллических систем при больших разбавлениях полимера является высокая асимметрия стержнеобразных макромолекул. Этим условиям отвечают макромолекулы с сопряженными связями, что обеспечивает высокую жесткость цепей. Для полимеров с более гибкими цепями, но с фактором гибкости ниже определенного предела ( $f<0,63$ ) проявления жидкокристаллического состояния следует ожидать преимущественно в неразбавленном (чистом) полимере. Косвенные данные указывают на реальное существование таких систем. Предстоит большая теоретическая и экспериментальная разработка этой новой области физико-химии полимеров. Во всяком случае, следует считать в настоящее время равноправным рассмотрение наряду с кристаллическим и аморфным состояниями полимеров также и мезоморфного состояния их.

Исходя из полимеров, находящихся в состоянии мезофазы, удалось получить сверхпрочные технические материалы (волокна) с характеристиками, значительно превышающими свойства материалов из гибкоцепных полимеров. По-видимому, в последующем будут найдены и другие области практического использования мезоморфного состояния полимеров, что должно стимулировать появление новых исследований теоретического и прикладного характера в этом направлении.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
24 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 15, 1022, 1941.
2. I. Sanderman, A. Keller, J. Polymer Sci., 19, 401, 1956.
3. A. Keller, A. Maradurin, J. Phys. Chem. Solids, 2, 301, 1957.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
5. Пат. США 3671542, 1972.

6. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., *B13*, 707, 1971.
7. I. Langmuir, J. Phys. Chem., *41*, 1151, 1937.
8. F. C. Bowden, N. W. Pirie, Proc. Roy. Soc., *B123*, 274, 1937.
9. J. D. Bernal, I. Frankuchen, J. Gen. Physiol., *25*, 111, 1941.
10. G. Osteri, J. Gen. Physiol., *33*, 445, 1950.
11. И. Ф. Ефремов, Периодические коллоидные структуры, «Химия», 1971.
12. L. Onsager, Amer. N. Y. Acad. Sci., *51*, 627, 1949.
13. A. Isihara, J. Chem. Phys., *19*, 1142, 1951.
14. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., *A234*, 60, 1956.
15. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., *A234*, 73, 1956.
16. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., *B18*, 830, 1976.
17. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., *B15*, 357, 1973.
18. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *A15*, 2501, 1973.
19. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
20. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *B18*, 111, 1976.
21. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН ССР, *224*, 1126, 1975.
22. M. Arpin, C. Stazielle, Compt. rend., *C280*, 1293, 1975.
23. Пат. США 3673143, 1972.
24. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., *B15*, 757, 1973.
25. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. Я. Малкин, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *12*, 1753, 1974.
26. С. П. Папков, С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, Высокомолек. соед., *B15*, 370, 1973.
27. A. Ciferri, Polymer Engng Sci., *15*, 191, 1975.
28. J. M. Prochan, H. W. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 5573, 1972.
29. С. П. Папков, Химич. волокна, 1973, № 1, 3.
30. A. E. Elliot, E. J. Ambrose, Disc. Faraday. Soc., 1950, № 9, 246.
31. C. Robinson, Trans. Faraday. Soc., *52*, 571, 1956.
32. C. Robinson, Tetrahedron, *18*, 218, 1961.
33. C. Robinson, Molec. Crystals, *1*, 467, 1968.
34. W. C. Miller, Ch. C. Wu, E-D. Wee, G. L. Santee, J. H. Rot, K. G. Goebel, Pure Appl. Chem., *38*, 37, 1974.
35. A. Nakashima, T. Hayashi, M. Ohmori, Biopolymers, *6*, 973, 1968.
36. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., *A13*, 425, 1971.
37. В. П. Шибаев, Диссертация, 1974.
38. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Е. М. Малахов, Высокомолек. соед., *A9*, 2591, 1967.
39. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., *A11*, 2528, 1969.
40. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., *A13*, 2226, 1971.
41. С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972.
42. Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Доклады и сообщения на XI Менделеевском съезде, 1975, вып. 2, стр. 222; Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Химич. волокна, 1972, № 6, 20.
43. P. P. A. Smit, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *250*, 27, 1972.
44. T. C. Majury, H. J. Willard, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Torino, 1954.
45. Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Н. А. Васильев, Н. Н. Наймарк, Высокомолек. соед., *A11*, 1971, 1969.
46. А. Т. Калашник, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *B18*, 455, 1976.
47. S. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, *44*, 49, 1974.
48. S. Frenkel, Pure Appl. Chem., *38*, 117, 1974.