

около связей, примыкающих к пропановому циклу. Действительно, эти связи входят лишь составляющими в общую эффективную связь, простирающуюся от цикла к циклу. В эффективной связи содержатся участки свободного вращения, поэтому вне зависимости от локальных условий вращения около связей 2–3 и 11–1 около эффективных связей всегда реализуется свободное вращение.

При мета-включении фенильного цикла в ПАК в каждой мономерной единице появляются две эффективные связи, сочлененные под углом 60° в точке 7 (рис. 1) и по-прежнему скрещивающиеся под углом 40° вблизи пропанового цикла. Длина этих связей вдвое меньше длины эффективных связей в *n*-ПАК. Учитывая свободное вращение около эффективных связей, используем формулу (5) из работы [1], в которой рассматривается цепь с двумя различными валентными углами при свободном вращении около связей

$$\frac{\langle h^2 \rangle}{L} = \langle r' \rangle \frac{(1 + \cos \alpha_1)(1 + \cos \alpha_2)}{1 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_2}$$

При  $\alpha_1=40^\circ$ ,  $\alpha_2=60^\circ$  и  $\langle r' \rangle=\langle r \rangle/2=6,5 \text{ \AA}$  получаем  $\langle h^2 \rangle/L=28 \text{ \AA}$  в хорошем согласии с результатами строгого расчета.

Таким образом, из-за возможности вращения в цепи только вокруг каждой второй связи внутреннее вращение в ПАИ и *n*-ПАК можно представить как свободное вращение вокруг эффективных связей, примыкающих к пропановым циклам и охватывающих всю мономерную единицу, что и приводит к высокой жесткости этих макромолекул. В ПАК при мета-включении фенильного цикла происходит излом эффективных связей и соответственное увеличение гибкости.

Авторы выражают признательность И. С. Лишанско му и Л. С. Семеновой за полезные обсуждения.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
2. Г. М. Birshstein, V. A. Zubkov, I. S. Milevskaya, V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, V. P. Sklizkova, Europ. Polymer J., 13, 357, 1977.
3. Л. С. Семенова, Н. Г. Илларионова, Н. В. Михайлова, И. С. Лишанский, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A20, 802, 1978.
4. Э. Илиел, Н. Аллингер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», 1969, стр. 245.
5. J. F. Yan, F. A. Motany, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 74, 420, 1970.
6. G. R. Mare, S. Lapaille, L. D. Kispert, C. U. Pittman, J. Molec. Struct., 17, 417, 1973.
7. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 227, 1379, 1976.
8. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A19, 628, 1977.

УДК 541.64:547.532

#### ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ — БЕНЗОЛ

*Серебренникова Т. А., Маклаков А. И.*

Изучению растворов ПС в бензоле посвящено достаточно большое число исследований. Так, например, в работах [1, 2] рассмотрены термодинамические свойства этих систем, в [3] исследована самодиффузия моле-

кул бензола в матрице ПС, определены концентрационные зависимости температуры стеклования [4], исследован механизм стеклования в этих растворах [5] и т. п. Однако состояние молекул в таких системах, их подвижность, особенно при температурах ниже температуры стеклования, не изучены. Исследованию этих вопросов и посвящена настоящая работа, в которой был использован метод импульсного ЯМР.

Объектами исследования были растворы ПС, содержащие 23, 44, 65 и 83 мол.% бензола (образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно). Для приготовления растворов использовали промышленный эмульсионный ПС с  $M=110\,000$  (по [η]) и бензол марки х.ч. Образцы 1 и 2 готовили насыщением порошка ПС парами бензола, а образцы 3 и 4 – непосредственным смешением компонентов. Для гомогенизации растворы в запаянных пробирках выдерживали в течение 3 суток при 50–60°. Были приготовлены также аналоги образцов 3 и 4 с дейтерированным бензолом.

Изучение поперечной ядерной магнитной релаксации проводили по спаду свободной индукции (при коротких временах релаксации) или по огибающей спиновых эхо методом Карра – Парселла – Мейбума – Гилла на лабораторном когерентном импульсном релаксометре на протонах на частоте 22 МГц в интервале температур –60–+70° [6]. Для всех образцов были сняты кривые ДТА в указанном интервале температур со скоростью изменения ее 2 град/мин.

**Форма спада свободной индукции (или огибающей спиновых эхо).** Кривые изученных систем сложные, их вид зависит от концентрации раствора, температуры измерения и способа ее изменения. Так, в области высоких температур (например, выше 20° для образца 1 или выше –20° для образца 3) огибающая спиновых эхо (или спада свободной индукции) всех образцов  $A(t)$  может быть представлена суммой двух слагаемых

$$A(t) = A_{0a} \exp(-t/T_{2a}) + A_{0b}f(t), \quad (1)$$

где  $T_{2a}$  – наиболее длинное время поперечной релаксации,  $f(t)$  – некоторая спадающая функция, характеризующаяся временем  $T_{2b}$ , в течение которого она уменьшается в  $e$  раз от своего максимального значения, равного  $A_{0b}$ . В области низких температур для образцов 1 и 2 кривая  $A(t)$  описывается суммой вида [7]

$$A(t) = A_{0a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + A_{0b} \exp\left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2b}^2}\right), \quad (2)$$

для образцов 3 и 4 – она более сложная

$$A(t) = A_{0a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + A_{0a'} \exp\left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2a'}^2}\right) + A_{0b} \exp\left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2b}^2}\right) \quad (2')$$

где  $T_{2a}$ ,  $T_{2a'}$ ,  $T_{2b}$  – длинные, промежуточные и короткие времена поперечной релаксации. Вид спада свободной индукции и разложение его для образца 3 при –40° приведены на рис. 1.

Представление  $A(t)$  в виде сумм (1), (2) и (2') позволяет характеризовать протоны образцов в зависимости от температуры и содержания бензола двумя или тремя временами поперечной релаксации  $T_{2i}$  и соответствующими им долями протонов (населенностями), определяемыми как

$$P_i = A_{0i} / \sum_i A_{0i}, \quad \text{где } i=a, a', b,$$

**Температурные зависимости и отнесение времен  $T_{2i}$ .** Температурные зависимости  $\lg T_{2i}$  для образцов 1 и 3 представлены на рис. 2 и 3 соответственно. В образце 1 (рис. 2) при  $T < 20^\circ$  короткое время  $T_{2a}$  практически не зависит от температуры и равно  $\sim 17$  мксек, в то время как  $T_{2a}$  несколько увеличивается с ростом температуры. В области  $T > 20^\circ$  времена

мена  $T_{2b}$  и  $T_{2a}$  при увеличении температуры резко возрастают. Для образца 2 наблюдается аналогичная картина изменения времен  $T_{2i}$ , причем  $T_{2b}$  также равно 17 мксек, а  $T_{2a}$  несколько выше, чем  $T_{2a}$  для образца 1. Однако температура, при которой начинается резкий рост  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ , понижается на 30°.

Для обоих образцов во всем исследованном интервале температур величина  $P_{2a}$  удовлетворительно совпадает с долей  $P_N$  протонов бензола, содержащегося в образцах. Это позволяет считать, что  $T_{2a}$  характеризует протоны молекул бензола, а  $T_{2b}$  – протоны ПС. На правильность отнесения времен указывает факт, что форма спада свободной индукции в чистом ПС при  $T < 20^\circ$  обычно описывается выражением типа второго слагаемого в уравнении (2), а при температуре выше температуры стекловидования – сложной функцией, аналитический вид которой трудно задать [8], чем и объясняется введение функции  $f(t)$  в уравнение (1). Более того, значения  $T_2$  чистого ПС (темные точки на кривой 2, рис. 2) при  $T < 20^\circ$  совпадают с  $T_{2b}$ .

Для образцов 3 и 4 наблюдается более сложная зависимость изменения  $\lg T_{2i} = f(1/T)$ , ход которой зависит от способа изменения температуры образца при измерениях. Так, если измерения времен  $T_{2i}$  проводить при охлаждении образца 3 (рис. 3) от максимальной температуры ( $+50^\circ$ ), то при  $T \geq -20^\circ$  наблюдаются два времени  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ , плавно уменьшающиеся с понижением температуры, причем здесь  $P_{2a} = P_N$  (рис. 4), что позволяет провести такое же отнесение времен, как и в образцах 1 и 2. При  $T = -20^\circ$  образец быстро мутнеет, времена  $T_{2i}$  (рис. 3) и  $P_{2a}$  (рис. 4) уменьшаются скачком, и при  $T < -20^\circ$  поперечная ядерная магнитная релаксация образца характеризуется тремя временами  $T_{2a}$ ,  $T_{2a'}$  и  $T_{2b}$  (выражение (2')), два из которых  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$  в пределах точности измерения не зависят от температуры. При последовательном нагревании образца от минимальной температуры измерений ( $-70^\circ$ ) резкое возрастание значений  $P_{2a}$  и  $T_{2i}$ , а также исчезновение третьего времени  $T_{2a'}$  происходит при более высокой температуре, равной  $5^\circ$ , которая совпадает с температурой плавления чистого бензола. Таким образом, на кривых  $\lg T_{2i} = f(1/T)$  и  $P_{2a} = f(1/T)$  наблюдается «петля гистерезиса» (рис. 3 и 4). Аналогичная картина изменения  $T_{2i}$  с температурой наблюдается и для образца 4.

Проведем отнесение времен  $T_{2i}$  в области температур, где наблюдаются три времени релаксации. Короткое время  $T_{2b}$  характеризует протоны ПС. Об этом свидетельствует совпадение времен  $T_{2b}$  с временами поперечной релаксации в соответствующих аналогах образцов 3 и 4, в которых растворителем был дейтерированый бензол (темные точки на кривой 2, рис. 3). Так как  $P_{2a} + P_{2a'} \approx P_N$  (рис. 4), то времена  $T_{2a}$  и  $T_{2a'}$  должны характеризовать протоны молекул бензола. При изучении поперечной релаксации в чистом кристаллическом бензоле оказалось, что для него спад  $A(t)$  хорошо описывается вторым слагаемым уравнения (2'), а характеристическое время совпадает с  $T_{2a'}$  (темные треугольники на кривой 1', рис. 3). Это позволяет утверждать, что за время  $T_{2a'}$  ответственны прото-

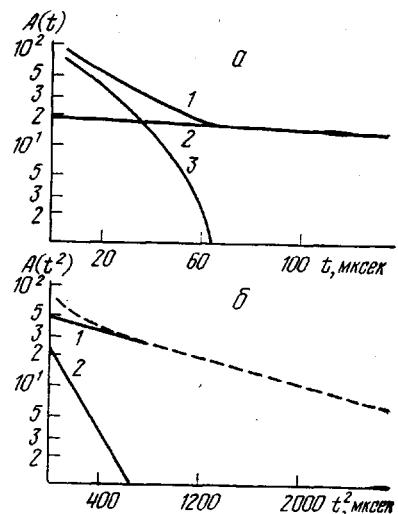


Рис. 1. *a* – Вид кривой спада свободной индукции для образца 3 при  $-40^\circ$  (1); прямая 2 соответствует первому члену уравнения (2'); 3 – разность экспериментальной кривой 1 и прямой 2; *b* – картина выделения из кривой 3 на рис. 1, *a* (пунктир) второго (1) и третьего (2') слагаемых в уравнении (2')

ны молекул бензола, которые образуют собственную кристаллическую решетку в образце, а за  $T_{2a}$  — молекулы бензола, непосредственно взаимодействующие с макромолекулами ПС.

**Состояние молекул бензола.** Рассмотрим состояние молекул бензола в образце 1. Из рис. 2 видно, что зависимость  $\lg T_{2a} = f(1/T)$  может быть представлена двумя прямыми с наклонами, характеризуемыми энергиями активации  $E=9,6 \text{ ккал/моль}$  для  $T > 20^\circ$  и  $E=2,4 \text{ ккал/моль}$  для  $T < 20^\circ$ . Известно [9], что поперечная ядерная релаксация в чистом бензоле осу-

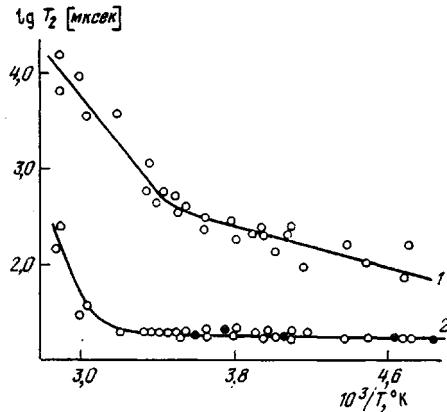


Рис. 2.

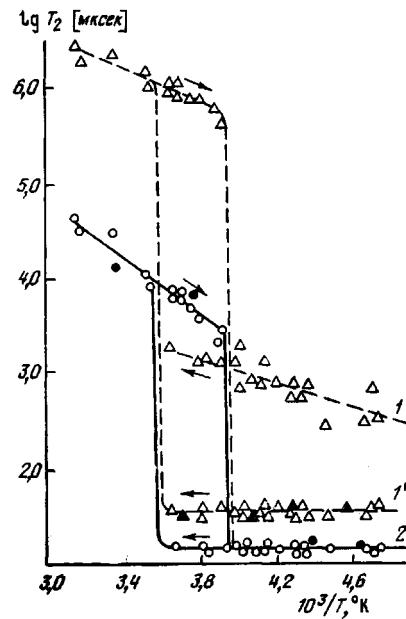


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости  $\lg T_{2a}$  (1) и  $\lg T_{2b}$  (2) для образца 1; темные точки — значения  $T_2$  для чистого ПС

Рис. 3. Температурные зависимости  $\lg T_{2a}$  (1),  $\lg T_{2a'}$  (1') и  $\lg T_{2b}$  (2) для образца 3; темные точки — значения  $T_2$  для аналогичного раствора с дейтерированным бензолом; темные треугольники —  $T_2$  для чистого бензола

Рис. 4. Температурные зависимости  $P_{2a}$  (1) и  $P_{2a'}$  (2) для образца 3;  $P_N=0,58$

ществляется за счет диполь-дипольного взаимодействия, модулируемого вращательным и поступательным движением молекул, причем вращательное движение можно рассматривать как реориентации вокруг осей симметрии  $C_2$  и  $C_6$  с временами корреляции  $\tau_2$  и  $\tau_6$  соответственно. Вследствие несферичности молекул бензола  $\tau_2$  и  $\tau_6$  отличаются даже для жидкого состояния. Так, например, при  $T \sim 20^\circ$   $\tau_2/\tau_6 \sim 5$  [10].

Можно полагать, что при введении бензола в матрицу ПС механизм релаксации остается тем же. Тогда функцию корреляции  $G(\tau)$  для него можно записать [11]

$$G(\tau) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_i}\right), \quad (3)$$

где  $\tau_i$  принимает значение  $\tau_2$ ,  $\tau_b$  и  $\tau_t$  (здесь  $\tau_t$  — время корреляции поступательного движения,  $a_i$  — статистический вес, определяющий вклад  $i$ -го типа движения в поперечную релаксацию, причем  $\sum_i a_i = 1$ , и все  $a_i$  — одного и того же порядка [12]). С учетом уравнений (3) спад свободной индукции  $A_1(t)$  для протонов бензола, введенных в матрицу ПС, можно записать [13] так

$$A_1(t) = \exp \left\{ M_{2t} \sum_i a_i \tau_i^2 \left[ \exp \left( -\frac{t}{\tau_i} \right) - 1 + \frac{t}{\tau_i} \right] \right\}, \quad (4)$$

где  $M_{2t}$  — второй момент для жесткой решетки. Так как  $A_1(t)$  должна совпадать по форме с первым слагаемым выражения (1) или (2), нетрудно показать, что это возможно, если

$$M_{2t} \tau_i \ll 1 \quad (5)$$

и

$$T_{2a}^{-1} = M_{2t} \sum_i a_i \tau_i \quad (5a)$$

Для органических соединений  $M_{2t} \sim 10^{10}$  сек $^2$ , поэтому условие (5) означает, что  $\tau_i < 10^{-5}$  сек. [13].

Оценим характер движения молекул бензола в области  $T < 20^\circ$ , где полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии, на что указывают малые значения  $T_{2b} \sim 17$  мкsec и практическая независимость их от температуры. При этих температурах  $T_{2a}$  порядка  $5 \cdot 10^{-4}$  сек., тогда из уравнения (5a) следует, что  $\sum_i a_i \tau_i \sim 2 \cdot 10^{-7}$  сек., что согласуется с соотношением (5). Оценим значения  $\tau_i$  в этом интервале температур. Известно [9], что при указанных температурах  $\tau_b$  в кристаллическом бензоле порядка  $10^{-9}$  сек. Естественно предположить, что при введении его в матрицу ПС невозможна более плотная упаковка его молекул, чем в кристалле, поэтому можно ожидать, что и в образце  $\tau_b < 10^{-9}$  сек. Величину  $\tau_t$  оценим из данных по самодиффузии [13]. В работе [3] были измерены коэффициенты самодиффузии  $D$ , молекул бензола в матрице ПС в образце концентрации, близкой к образцу 1. Однако эти измерения были проведены при  $40-80^\circ$ . Интересующие нас значения  $D$ , были получены экстраполяцией к более низким температурам имеющихся экспериментальных данных с учетом того, что при температуре ниже температуры стеклования ( $\sim 20^\circ$  для образца 1) энергия активации самодиффузии уменьшается в  $\sim 2$  раза [14]. Полученные таким образом значения в интересующем нас интервале температур порядка  $10^{-8}$  см $^2$ /сек. Тогда из соотношения  $\tau_t = \langle r^2 \rangle / 2D$ , [13], где  $\langle r^2 \rangle$  — среднеквадратичное значение длины прыжка молекулы, которое можно положить  $\sim 1$  Å [15], определено, что  $\tau_t \sim 10^{-7}$  сек. Прямая оценка  $\tau_t$  затруднительна. Однако если в жидком бензоле  $\tau_t / \tau_b \sim 5$ , в кристалле  $\tau_t / \tau_b > 10^4$ , ибо при  $T < 5^\circ$   $\tau_t > 10^{-5}$  сек. [9], то можно полагать, что для молекул бензола, взаимодействующих со стеклообразной полимерной матрицей,  $5 < \tau_t / \tau_b < 10^4$ , т. е.  $5 \cdot 10^{-9} < \tau_t < 10^{-5}$  сек.

По-видимому, одной из причин столь интенсивного движения молекул бензола в стеклообразной матрице ПС может быть реориентация фенильных колец полимера, которая наблюдалась рядом авторов [16] уже при  $-70^\circ$  с частотой  $\sim 3 \cdot 10^4$  кГц.

При  $T > 20^\circ$  в образце 1 размежевывается сегментальное движение макромолекул, на что указывает резкое изменение наклона кривой  $\lg T_{2b} = f(1/T)$  в этом интервале температур, характер же движения молекул бензола остается тем же, что и при  $T < 20^\circ$ .

Аналогичная картина молекулярного движения наблюдается в образце 2, однако, как указывалось ранее, температура, при которой начинается сегментальное движение ПС, сдвигается в область более низких температур.

Дальнейшее увеличение содержания растворителя в образце резко изменяет состояние молекул бензола, особенно при температурах, где отсутствует сегментальное движение ПС. В области высоких температур, где наблюдается два времени поперечной релаксации (рис. 3), макромолекулы участвуют в интенсивном движении ( $T_{2a} \sim 10^{-2}$  сек.), молекулы же бензола, как и в образцах 1 и 2, реориентируются со сравнительно короткими  $\tau_2$  и  $\tau_b$  и перемещаются по образцу. При понижении температуры до  $-20^\circ$ , когда происходит скачкообразное уменьшение времени поперечной релаксации и доли протонов  $P_{2a}$ , состояние системы резко меняется: сегментальное движение ПС замораживается ( $T_{2a} \sim 17$  мксек и не зависит от температуры), появляются области, в которых часть молекул бензола кристаллизуется ( $T_{2a} \sim 40$  мксек). Другая же часть низкомолекулярного вещества находится во взаимодействии с матрицей полимера и характеризуется зависящим от температуры временем  $T_{2a}$ . Наклон кривой  $\lg T_{2a} = -f(1/T)$  описывается  $E = 2,8$  ккал/моль, близкой к той, которая имеет место в области низких температур для образца 1. Можно полагать, что при  $T = -20^\circ$  в образце 3 наблюдается фазовый переход, в результате которого происходит образование микрокристаллических областей чистого бензола. Это положение подтверждается наличием при этой температуре экзопика на кривых ДТА, снятых при охлаждении образца 3 (и образца 4). Образцы 1 и 2 не обнаруживают подобных пиков. Сравнение поведения образцов 1 и 2, с одной стороны, и образцов 3 и 4, с другой, показывает, что фазовый переход возможен в том случае, когда содержание низкомолекулярного компонента превышает  $\sim 45$  мол. %. Значение величин  $P_{2a}$  и  $P_{2a'}$  (рис. 4) позволяет определить количество закристаллизованного и взаимодействующего с матрицей полимера (сольватированного) бензола. Так, в образце 3 кристаллизуется 40 мол. %, а в образце 4 – 69 мол. % бензола. Отношение количества сольватированных молекул бензола к числу мономерных звеньев ПС составляет 0,7–0,8 для обоих образцов. Укажем, что в образце 2, где кристаллизации бензола не наблюдается, это отношение равно также 0,75.

Обратный переход, т. е. плавление кристаллических областей бензола происходит при температуре, равной температуре плавления кристаллического бензола (рис. 3 и 4), что обычно наблюдается в аналогичных полимерных системах [17].

Таким образом, состояние системы ПС – бензол зависит от содержания низкомолекулярного компонента и температуры. При небольшом содержании бензола его молекулы образуют сольватные слои. Увеличение концентрации бензола приводит к появлению контактов его молекул и образованию ассоциатов. Объем ассоциатов, по-видимому, растет с понижением температуры и при температуре на  $\sim 20$ – $25^\circ$  ниже температуры плавления растворителя они кристаллизуются, а система в целом становится микрогетерогенной, состоящей из фазы стеклообразного сольватированного ПС и фазы кристаллического бензола. Эти выводы согласуются с данными работы [17].

Отметим, что движение молекул бензола в микрокристалликах такое же, как и в чистом кристаллическом бензоле, т. е. с переориентацией вокруг осей  $C_6$  с  $\tau_b 10^{-10}$ – $10^{-9}$  сек., о чем свидетельствуют значения времен  $T_{2a} \sim 40$  мксек [9]. Характер же движения молекул бензола, взаимодействующих с ПС, не отличается от поведения его молекул в образцах 1 и 2, что обсуждено ранее.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 353, 364, 368.
2. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вишков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 843, 1970.
3. R. Kosfeld, K. Goffloo, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 801, 1971.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 406.
5. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 206.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантских работ, Изд-во КГУ, Казань, 1972, вып. 2, стр. 65.
7. А. И. Маклаков, В. С. Смирнов, В. П. Наконечный. Высокомолек. соед., А15, 1568, 1973.
8. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Высокомолек. соед., А19, 281, 1977.
9. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., A218, 537, 1953.
10. В. П. Архипов, Кандидатская диссертация, Казань, КГУ, 1978.
11. D. E. Woessner, J. Phys. Chem., 70, 1217, 1966.
12. J. E. Anderson, J. Chem. Phys., 43, 3975, 1966.
13. А. Абрагам. Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 407, 396, 282.
14. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
15. А. И. Маклаков, А. Г. Стежко, А. А. Маклаков, Высокомолек. соед., А19, 2611, 1977.
16. O. Yano, J. Wado, J. Polymer Sci., 9, A-2, 669, 1971.
17. Т. И. Борисова, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.

УДК 541.64:532.3:536.7

## ПЛАВЛЕНИЕ ДВУХОСНОРАСТЯНУТЫХ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**Беляев О.Ф., Кунижев Б.И., Зеленев Ю.В.**

Влияние одноосного растяжения на температуру плавления частично-кристаллических полимеров довольно подробно исследовано как теоретически [1], так и экспериментально [2]. Что же касается двухосного растяжения, то экспериментальные исследования начаты сравнительно недавно [3], причем из-за трудностей исследования тонких образцов, получающихся при значительном растяжении, экспериментальные исследования ограничиваются лишь небольшими степенями деформации. Теоретические же исследования не проводились вообще. Поэтому настоящая работа посвящена, во-первых, теоретическому исследованию влияния двухосного растяжения на температуру плавления частично-кристаллических полимеров, а во-вторых, экспериментальному исследованию этого влияния в широком диапазоне растяжений.

При теоретическом исследовании, подобно Флори [1], малые деформации мы рассматривать не будем. Поэтому можно принять, что в системе при растяжении образуются в основном кристаллы из вытянутых цепей. Молекулам при кристаллизации термодинамически выгодней входить в такие кристаллы, направление осей молекул в которых совпадает с направлением вектора, соединяющего между собой точки присоединения молекулы к сетке.

Выражение для температуры плавления кристаллов из вытянутых цепей с осью молекул, направленных вдоль вектора, соединяющего между собой концы макромолекулы, получено в работе [4]. В настоящей работе для определения температуры плавления таких кристаллов мы используем несколько иной подход, отличающийся от подхода в работе [4] в основном способом нахождения изменения энтропии при кристаллизации.