Поэтому при $\tau > \tau_{кр}$ дальнейшее пребывание сетки в глобулярном состоянии становится невыгодным, и она резко расширяется вдоль осей Ox и Oy, уменьшая тем самым упругую энергию сжатия вдоль этих осей. При этом изменяются и упругие свойства сетки вдоль оси Oz, что и вызывает скачок σ. Средняя концентрация числа мономеров в сетке после скачка уменьшается до весьма малого (клубкового) значения. Следовательно, исследуемую особенность зависимости $\tau(\sigma)$ можно рассматривать как специальный случай проявления перехода глобула — клубок в полимерной сетке, индуцированного растяжением образца сетки.

В заключение сделаем несколько замечаний относительно экспериментальных условий, необходимых для наблюдения предсказываемого в настоящей работе эффекта. 1. Скачок на зависимости $\tau(\sigma)$ получается только для сеток второго типа. Проделав вычисления данной статьи для значения n_0, соответствующего сухой сетке (т. е. для сетки первого типа), легко убедиться, что в этом случае рассматриваемый скачок не может иметь места при разумных значениях параметров. 2. Скачок можно наблюдать только при медленном растяжении сетки. При быстрой деформации равновесие между молекулами растворителя, находящимися в пределах сетки и вне нее, не успевает установиться, так что объем сетки остается постоянным $\alpha^2\sigma = \text{const}$ и зависимость $\tau(\sigma)$ не имеет особенностей. 3. Из рисунка, *б—г* видно, что скачок происходит при тем бо́льших значениях σ, чем больше $|x|$ (т. е. чем меньше T). Поскольку очень большие значения σ для реальных сеток не могут быть реализованы, то наиболее разумно попытаться наблюдать предсказываемый эффект при достаточно малых $|x|$, т. е. лишь ненамного ниже θ-температуры (рисунок). 4. Скачок величины α является, как правило, более выраженным, чем скачок σ (например, для выбора параметров рисунка величина σ изменяется при скачке на 15—20%, а величина α^2 в несколько раз). Поэтому при попытке наблюдения эффекта имеет смысл измерять в первую очередь поперечные размеры образца.

Автор благодарен И. М. Лифшицу за полезные обсуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. E. Herz, P. Rempp, W. Borchard,* Advances Polymer Sci., *26*, 105, 1978.
2. *P. Rempp, J. E. Herz,* Angew. Makromolek. Chem., *76/77*, 373, 1979.
3. *A. Belkebir-Mrani, J. E. Herz, P. Rempp,* Makromolek. Chem., *178*, 485, 1977.
4. *A. Belkebir-Mrani, G. Beinert, J. Herz, P. Rempp,* Europ. Polymer J., *13*, 277, 1977.
5. *A. R. Khokhlov,* Polymer, *21*, 376, 1980.
6. *P. J. Flory,* Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
7. *A. R. Khokhlov,* Polymer, *19*, 1387, 1978.
8. *И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов,* Успехи физ. наук, *127*, 353, 1979.

УДК 541.64:539.2

ПОЛИ-(АЛКИЛЕН-*n*-ФЕНИЛЕН)ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТЫ — ПОЛИМЕРНЫЕ НЕМАТИКИ

Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я., Скороходов С. С.

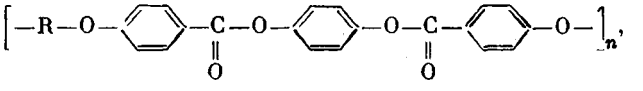
В последние годы значительно повысился интерес к синтезу и исследованию термотропных полимерных нематиков. С увеличением числа экспериментальных работ, посвященных этому вопросу, стало возможным сформулировать некоторые общие положения о роли главных структур-

ных элементов таких полимеров — мезогенной группы, определяющей анизотропные свойства расплава полимера и гибкой «развязки», призванной обеспечить достаточную свободу мезогенных групп.

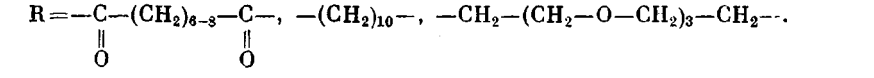
Если для полимеров, в которых мезогенная группа фиксирована одним концом (т. е. находится в боковых цепях полимера), в настоящее время накоплено большое количество экспериментального материала, позволяющее делать вполне определенные заключения о влиянии структуры мезогенной группы и развязки, длины и гибкости развязки на температуры фазовых переходов полимера и даже на тип образующейся мезофазы [1, 2], то для полимеров, в которых мезогенная группа фиксирована с двух концов, т. е. находится в основной цепи полимера, такого рода суждения носят, в значительной степени, умозрительный характер [3, 4]. Сводятся они к тому, что полимеры, в основной цепи которых жесткие мезогенные фрагменты чередуются с гибкоцепными развязками, должны образовывать мезоморфные расплавы, подобные расплавам низкомолекулярных нематиков.

Пока известен только один тип полимеров, в полной мере соответствующий концепции чередующихся мезогенных групп и гибких развязок. Это поли-(4,4′-алканоат-α,α'-диметил)бензалазины, описанные Ровиелло и Сиригу [5]. С позиции этой концепции можно рассматривать и полиэфиры, описанные в статье Джексона [6], а также полиэфиры, описанные в патентах фирмы «Дюпон» [7, 8]. Эти нематогенные полиэфиры являются сырьем для получения сверхпрочных высокомодульных волокон и поэтому представляют значительный интерес [9]. Однако нерегулярность этих полимеров не позволяет делать однозначные выводы о влиянии структуры и состава на их мезоморфные свойства. Кроме того, из-за высокого содержания ароматических звеньев температура их плавления близка к температуре термического разложения.

Нами синтезированы регулярные алкилен-ароматические полиэфиры общей формулы

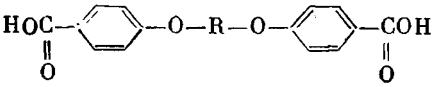


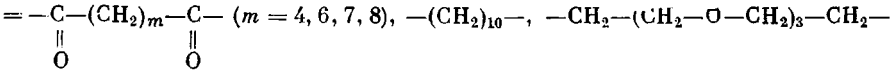
где



n-Фенилен-ди-*n*-оксибензоатная структура, использованная в качестве мезогенного звена этих полимеров, широко применяется при конструировании низкомолекулярных нематиков сложноэфирного типа. Для этих нематиков достаточно хорошо установлены корреляции между структурой и температурами фазовых переходов [10, 11].

Синтез полимеров осуществляли двустадийной конденсацией, сначала были получены мономеры — алкилен-ди-*n*-оксибензойные кислоты общей формулы



где 

и их дихлорангидриды.

Полимеры были получены на второй стадии поликонденсацией дихлорангидридов алкилен-ди-*n*-оксибензойных кислот с гидрохиноном. Такая последовательность стадий поликонденсации представляется более

целесообразной, чем альтернативная с синтезом на первой стадии *n*-фенилен-ди-*n*-гидроксибензоата и его конденсацией с дихлорангидридами алифатических дикарбоновых кислот по двум причинам: во-первых, синтез этого *бис*-фенола чрезвычайно трудоемок [11], во-вторых, *n*-фенилен-ди-*n*-гидроксибензоат сам образует анизотропные расплавы и наличие его следов в полимере может исказить свойства расплава полимера. При синтезе полимеров предлагаемым путем мезогенный фрагмент образуется на последней стадии синтеза и поэтому образование нематического расплава не может быть отнесено к наличию примеси мономера.

Полимеры были получены поликонденсацией соответствующих дихлорангидридов с гидрохиноном в *о*-дихлорбензоле с пиридином в качестве акцептора хлористого водорода (способ А) и высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией в дифенилоксиде (способ Б) (таблица).

Из таблицы видно, что полимеры 2–6 оказались высокомолекуляр-

Свойства полученных полимеров

Образец *, №	R	Выход	$[\eta]$, дл/г **	Температуры переходов	
				$T^{\circ}_{K\to N}$	$T^{\circ}_{N\to I}$ ***
1	$-C-(CH_2)_4-C-$ (O, O)	82%	н. р.	Разлагается до т. пл.	
2	$-C-(CH_2)_6-C-$ (O, O)	90%	0,44	275–285	****
3	$-C-(CH_2)_7-C-$ (O, O)	95%	0,40	230–240	****
4	$-C-(CH_2)_8-C-$ (O, O)	87%	0,40	245–260	****
5	$-(CH_2)_{10}-$	76%	0,25	210–220	255–275
6	$-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_3-CH_2-$	75%	0,20	185–195	200–210

* Все образцы полимеров были получены по способу А, за исключением полимера 3 (способ Б).

** Вязкость полимеров измеряли в растворе *симм*-тетрахлорэтана при 25°.

*** *K* — твердый кристалл, *N* — нематический расплав, *I* — изотропный расплав.

**** Нематический расплав полимеров сохраняется до температуры их термического разложения.

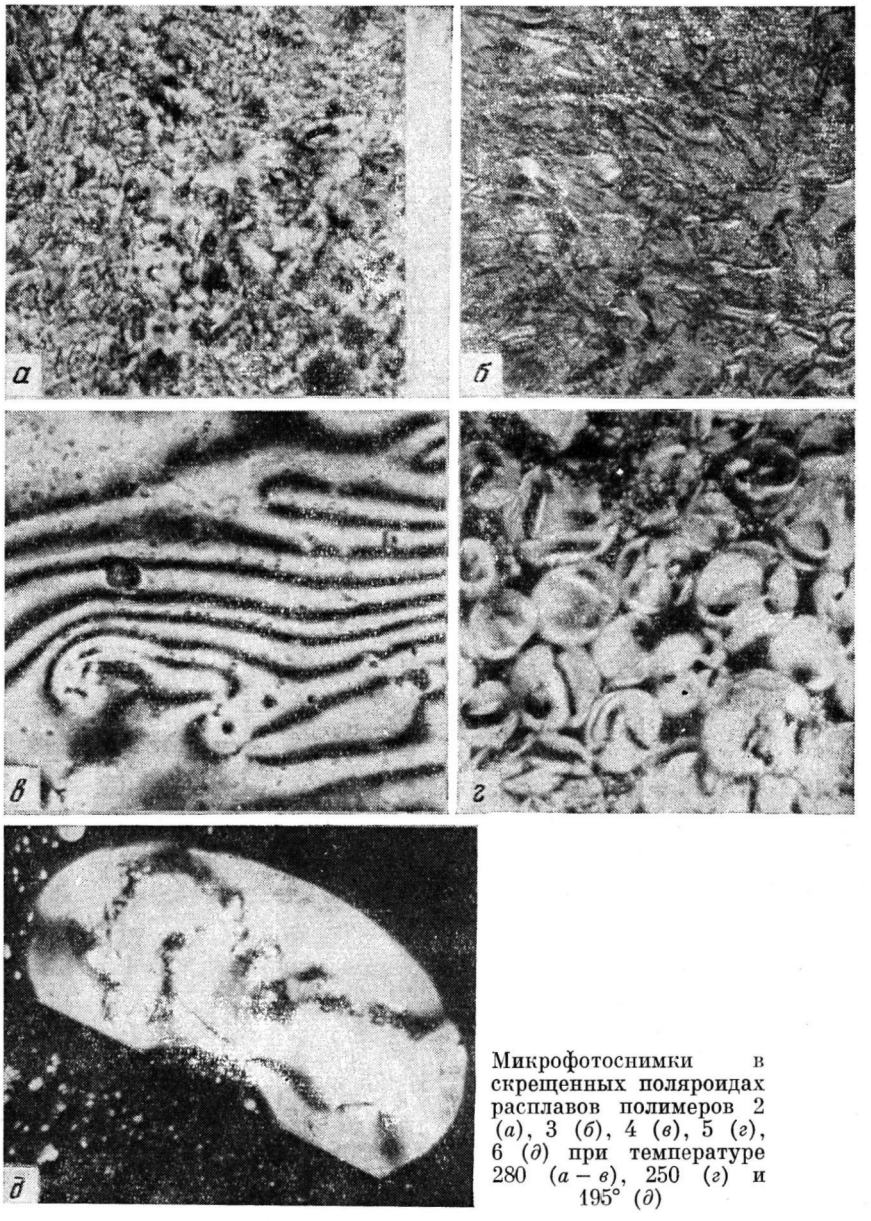
ными термотропными нематиками. Иными словами, температура плавления полимеров может быть достигнута в температурном интервале их термической стабильности лишь при достаточно большой величине гибкоцепного фрагмента (шесть и более метиленовых групп). Следует отметить, что данные о типе мезофазы являются предварительными и нельзя исключить возможность проявления этими полимерами других типов мезоморфизма.

Нематическое состояние полимеров констатировалось термооптическими методами. На рисунке представлены микрофотоснимки расплавов полимеров в скрещенных поляроидах. Структура полимеров подтверждена ИК-спектрами.

Таким образом, нами синтезирован ряд термотропных нематогенов, поли-(*n*-фенилен-алкилен-ди-*n*-оксибензоатов), имеющих различные температуры фазовых переходов и интервалы существования мезофазы, и получены первичные данные о влиянии длины и структуры гибкоцепной развязки на эти характеристики. Сопоставление структур полимеров и их температур фазовых переходов с таковыми для низкомолекулярных сложноэфирных аналогов показывает, что они подчиняются тем же закономерностям. С увеличением длины и подвижности алифатической (или оксиалифатической) части снижаются температуры плавления полимеров и сужается интервал существования мезофазы.

Использовали *n*-оксибензойную кислоту квалификации «чистая» и дополнительно очищенную кристаллизацией из воды. Гидрохинон использовали квалификации «чистый» и дополнительно очищенный кристаллизацией из толуола с добавкой нейтральной окиси алюминия.

Микрофотоснимки расплавов полимеров были получены на микроскопе МИН-8, оборудованном фотонасадкой и нагревательной приставкой. ИК-спектры получены на приборе UR-20.



Микрофотоснимки в скрещенных поляроидах расплавов полимеров 2 (*а*), 3 (*б*), 4 (*в*), 5 (*г*), 6 (*д*) при температуре 280 (*а* – *в*), 250 (*г*) и 195° (*д*)

Способ А. Поликонденсация дихлорангидрида суберил-ди-*n*-оксибензойной кислоты с гидрохиноном с акцептором хлористого водорода. В 100 *мл* *о*-дихлорбензола растворяли 1,1 *г* гидрохинона при перемешивании в токе аргона и нагревании до 100°, добавляли 4,5 *г* дихлорангидрида суберил-ди-*n*-оксибензойной кислоты и затем прикапывали 5,0 *мл* пиридина; перемешивание при этой температуре продолжали 2 *час*. По охлаждении выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход 90%.

Полимер плохо растворим в *симм*-тетрахлорэтане (менее 2%) и хорошо в трифторуксусной кислоте, но вязкость раствора в трифторуксусной кислоте снижается

на 10% за 1 *час* при комнатной температуре. Вязкость всех полимеров измеряли в *симм*-тетрахлорэтане, растворяя образцы при нагревании до 100°, $[\eta]=0{,}44$ *дл/г* (25°), остальные полимеры были получены по аналогичной методике.

Способ Б. Высокотемпературная безакцепторная поликонденсация дихлорангидрида азелаил-ди-*n*-оксибензойной кислоты с гидрохиноном.

В пробирку для поликонденсации помещали 100 *мл* дифенилоксида 1,1 *г* гидрохинона и 4,7 *г* дихлорангидрида азелаил-ди-*n*-оксибензойной кислоты и в течение 15 *мин* суспензию продували аргоном при 30°. Затем, не прекращая тока аргона, помещали пробирку в баню со сплавом Вуда, нагретым до 200°, и нагревали в течение 2 *час* при этой температуре. По охлаждении смесь разбавляли 100 *мл* петролейного эфира, осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром и высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход 95%, $[\eta]=0{,}40$ *дл/г* в тетрахлорэтанилене, 25°.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* Высокомолек. соед., *А19*, 923, 1977.
2. *H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol., J. H. Wendorff,* Makromolek. Chem., *179*, 829, 1979.
3. *J. H. Wendorff, H. Finkelmann, H. Ringsdorf,* J. Polymer Sci., Polymer Smyp. Ed., *63*, 245, 1978.
4. *Ю. Б. Америк, И. И. Константинов,* В кн. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 12, ВИНИТИ, 1978, стр. 177.
5. *A. Roviello, A. Sirigu,* Europ. Polymer J., *15*, 61, 1979.
6. *W. Y. Jackson, H. F. Kuhfuss,* J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *14*, 2043, 1976.
7. Пат. США 3991014, 1976.
8. Пат. США 3991013, 1976.
9. *Г. И. Кудрявцев, Т. И. Шейн,* Химич. волокна, 1978, № 2, 5.
10. *M. J. S. Dewar, R. S. Goldberg,* J. Amer. Chem. Soc., *92*, 1582, 1970.
11. *D. C. Schroeder, J. P. Schroeder,* J. Amer. Chem. Soc., *96*, 4347, 1974.

УДК 541.64:539.2

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРЕХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Танцюра Т. П., Доценко И. С., Скрышевский А. Ф.

Механические и теплофизические свойства полимерных материалов в значительной мере определены их фазовым состоянием и надмолекулярной структурой [1—3]. Дальнейшее развитие технологии производства различных изделий из полимеров требует глубокого понимания сущности процессов, управляющих формированием их структуры. Для кристаллизующихся полимеров кристаллизация — самый распространенный процесс, формирующий размеры, форму и степень совершенства кристаллических образований. Существенно важным параметром структуры в ряде случаев является распределение кристаллитов по размерам, которое в значительной мере предопределяет характер структуры, получаемой при последующих технологических операциях, таких, как отжиг, термоориентационная вытяжка и др. [4].

В связи с этим определение функции распределения кристаллитов по размерам в частично-кристаллических материалах — актуальная задача физики полимеров.

Рассмотрим процесс кристаллизации в некотором объеме V_0. Предположим, что число центров кристаллизации, образующихся за бесконечно малый промежуток времени dt, пропорционально объему жидкой фазы в