

УДК 541.64:539.2:532.77

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УМЕРЕННО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ В ОБЛАСТИ
СОСТАВОВ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ОБРАЗОВАНИЮ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

*Коневец В. И., Андреева В. М., Тагер А. А.,
Ерикова И. А., Колесникова Е. Н.*

Методом светорассеяния изучена структура умеренно-концентрированных растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата в ДМФ и в дихлоруксусной кислоте, растворов поли-*n*-фенилентерефталамида, поликарбамида и кардового политетрафталамида анилинфталеина в 99%-ной H_2SO_4 . Построены фазовые диаграммы, по которым найдены критические объемные доли полимера, отвечающие образованию при 298 К жидких кристаллов. Если жесткость цепи обусловлена *пара*-замещением фенильных циклов и *транс*-структурной амидной связи, то образование жидких кристаллов сопровождается резким возрастанием только анизотропных флуктуаций. Если жесткость обусловлена вторичной спиральной структурой, то фазовому переходу предшествует резкое возрастание флуктуаций как концентрации, так и анизотропии.

В последнее время большое практическое значение приобрели жесткоцепные полiamиды, вследствие их способности к образованию лиотропных жидких кристаллов и получения из последних высокомодульных и высокопрочных волокон [1]. Это стимулировало развитие работ по изучению свойств растворов таких полимеров в области концентраций, отвечающей образованию жидкокристаллического порядка [2]. Имеются работы по изучению конформаций жесткоцепных полiamидов в разбавленных растворах [3, 4]. Структура промежуточной области концентрации полимера φ_2 до $\varphi_2=0,10-0,12$ практически не изучена. Нам известны только работы [5, 6], посвященные реологическим свойствам изотропных растворов жесткоцепных полiamидов.

Цель данной работы — изучение структуры изотропных растворов некоторых полiamидов в области концентраций полимера, предшествующей образованию жидкокристаллического порядка. Результаты таких исследований позволяют получить информацию о генезисе возникновения жидкокристаллических структур и понять роль жесткости цепи и взаимодействия полимера с растворителем.

В работе исследованы полiamиды, различающиеся химическим строением и жесткостью цепи (таблица): алифатический поликарбоамид (ПКА), обладающий термодинамически гибкими макромолекулами; кардовый политетрафталамид анилинфталеина (ПАФ); два жесткоцепных полiamида, различающиеся природой жесткости цепи: поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА), высокая равновесная жесткость цепи которого обусловлена *транс*-структурой амидной связи и *пара*-замещением фенильных циклов, и поли- γ -бензил-*L*-глутамат (ПБГ), жесткость его макромолекул в ряде растворителей обусловлена вторичной спиральной структурой.

Изучали растворы ПБГ в ДМФА и в дихлоруксусной кислоте (ДХУК), растворы остальных полiamидов — в 99%-ной серной кислоте. Для изучения структуры растворов применяли метод релеевского рассеяния света, данные которого были использованы также для определения параметров термодинамического средства растворителей к полимерам. Для определения концентрации перехода растворов жест-

Объекты исследования и их характеристики

Полимер	Формула звена	$A, \text{ \AA}$	$M_w \cdot 10^{-3}$ по свето- рассеянию	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3}$ по вяз- кости	Раство- ритель	$T, \text{ K}$	$\frac{dn}{dc} \cdot 10, \text{ м}^3/\text{кг}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(R_z^2)^{1/2}, \text{ \AA}$
ПКА		16 [7]	25	0,84 (в крезоле)	20	99%-ная H_2SO_4	298	0,113 ($\lambda=633 \text{ нм}$)	3,4	—
ПАФ		75 [8]	28	—	—	99%-ная H_2SO_4	298	0,34 ($\lambda=633 \text{ нм}$)	18,8	—
ПФТА		400–650 [3, 4]	15	1,85 (в 99%-ной H_2SO_4)	17	99%-ная H_2SO_4	298	0,35 ($\lambda=633 \text{ нм}$)	36,3	—
ПБГ		2000 [3]	310	—	—	ДМФА	298	0,11 ($\lambda=546 \text{ нм}$)	3,6	620
			310	—	—	ДХУК	298	0,40 ($\lambda=546 \text{ нм}$)	7,6	340

Примечание. A — сегмент Кунга; dn/dc — инкремент показателя преломления; A_2 — второй вириальный коэффициент; $(R_z^2)^{1/2}$ — радиус инерции.

коцепческих полимеров из изотропного состояния в анизотропное были изучены фазовые диаграммы.

Поли- γ -бензил-L-глутамат производства фирмы «Schuchardt» имел $M_w = 3,1 \cdot 10^5$, ПАФ и ПФТА были синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в растворе¹ [9, 10] и обладали $M=28 \cdot 10^3$ и $17 \cdot 10^3$ соответственно. ПКА с ММ, близкой к этим значениям, получали деструкцией промышленного образца в разбавленной H_2SO_4 по методике [11].

ПКА, ПФТА – кристаллические полимеры, а ПАФ – аморфный. ММ полимеров определяли методом светорассеяния: для ПКА, ПАФ и ПФТА – в 99%-ной H_2SO_4 , а для ПБГ – в ДМФА и ДХУК. Одновременно рассчитывали также величины второго вирального коэффициента и радиусы инерции макромолекул.

99%-ную H_2SO_4 готовили смешением концентрированной (93,5–95%) H_2SO_4 (марки х.ч.) и 60%-ного олеума (марки ч.). Плотность, определенная пикнометрически, составляла 1829 кг/м³. ДХУК и ДМФА подвергали очистке по известным методикам [12].

ДМФА и ДХУК обеспыливали многократной медленной вакуумной перегонкой, а серную кислоту и растворы – центрифугированием при $1,8 \cdot 10^4$ об/мин в течение нескольких часов в запаянных ампулах, которые служили кюветами для измерения рассеяния света. Степень очистки строго контролировали по полному отсутствию асимметрии светорассеяния для растворителей, а для растворов – по постоянству величин интенсивности и асимметрии светорассеяния после каждого центрифугирования.

Светорассеяние измеряли с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-ЗМ при 298 К в интервале углов рассеяния $\theta=80\text{--}150^\circ$ для $\lambda=546$ нм. Для разбавленных растворов использовали стандартную кювету, а для умеренно-концентрированных – ампулы из молибденового стекла (диаметром 15 см), предварительно прокалиброванные по толуолу $R_{90}=18,6 \cdot 10^{-4}$ м⁻¹ при 298 К) [13]. Иммерсионной жидкостью служил толуол.

Флуоресценцию окрашенных растворов ПФТА исключали, применяя вместо зеленого цвета ртутной лампы падающий красный цвет ($\lambda=633$ нм), для чего внутри корпуса нефелометра устанавливали гелий-неоновый лазер ЛГ-56, дающий вертикально поляризованный красный свет.

Определяли коэффициент рассеяния R_{90} , степень деполяризации Δ_u , (Δ_v), асимметрию светорассеяния Z . При расчетах вводили поправки на показатель преломления, рассеивающий объем, отражение и поглощение, как это предложено в работе [13]. Погрешность определения коэффициентов рассеяния R_{90} была не более 5%, степени деполяризации $\leq 7\%$.

Показатели преломления и их инкременты dn/dc измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23 для света с $\lambda=546$ и 633 нм.

Диаграммы состояния изучали по методу Алексеева, достигая равновесные температуры фазового разделения T_{fp} как при охлаждении, так и при нагревании. Скорость изменения температуры была не более 1 град/ч. Появление анизотропных систем обнаруживали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Предварительными опытами (по измерениям [1]) было установлено, что при комнатной температуре снижение ММ полiamидов вследствие деструкции под действием H_2SO_4 за ~ 10 ч (время, необходимое для приготовления, обеспыливания и проведения оптических измерений) не превышает 7%, и этим пренебрегали.

ПКА и ПАФ образуют в 99%-ной H_2SO_4 гомогенные растворы при температурах выше температуры кристаллизации H_2SO_4 . На рис. 1, а и б приведены для растворов жесткоцепных полiamидов диаграммы состояния, которые хорошо согласуются с литературными данными [1, 14]. Изучали светорассеяние при 298 К для гомогенных систем до критических концентраций φ_{cr}^{kp} , отвечающих образованию жидкокристаллической фазы. Для системы ПБГ – ДМФА $\varphi_{cr}^{kp}=0,081 \pm 0,002$, а для ПФТА – H_2SO_4 $\varphi_{cr}^{kp}=0,117 \pm 0,002$ (при 298 К).

Растворы поли- γ -бензил-L-глутамата. Из таблицы видно, что величины \bar{M}_w , найденные по светорассеянию в двух растворителях, одинаковы, что свидетельствует об отсутствии ассоциации в разбавленных растворах полимера. Макромолекулы ПБГ в этих растворителях имеют разную конформацию [15]: в ДМФА – α -спираль, а в ДХУК – клубок. Поэтому $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ в ДХУК почти в 2 раза меньше, чем в ДМФА. Величины A_2 для обеих систем имеют такой же порядок, как и для большинства растворов виниловых полимеров [13]. Большое значение A_2 для ПБГ в ДХУК свидетельствует о лучшем термодинамическом сродстве этого растворителя к ПБГ по сравнению с ДМФА, что согласуется с данными Доти [15].

На рис. 2 представлены данные по концентрационной зависимости избыточного светорассеяния R_{90}'' для неполяризованного падающего све-

¹ Авторы благодарят С. В. Виноградову и Я. С. Выгодского за предоставление возможности проведения синтеза этих полимеров.

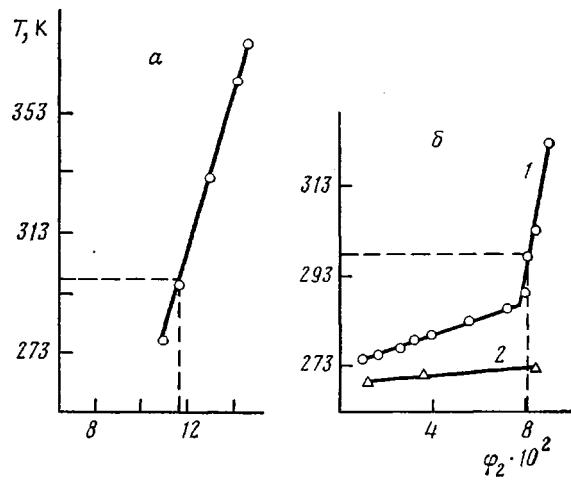


Рис. 1. Диаграммы состояния систем ПФТА ($\bar{M}_w=17 \cdot 10^3$) – 99%-ная H_2SO_4 (а) и ПБГ ($\bar{M}_w=3,1 \cdot 10^5$) – растворитель (б): 1 – ДМФА, 2 – ДХУК

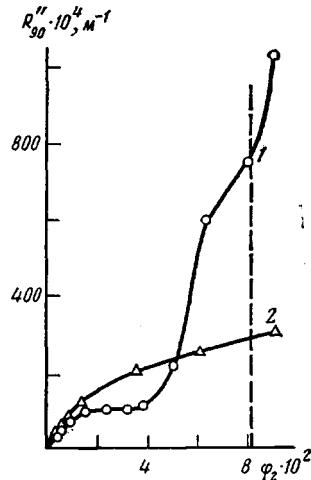


Рис. 2

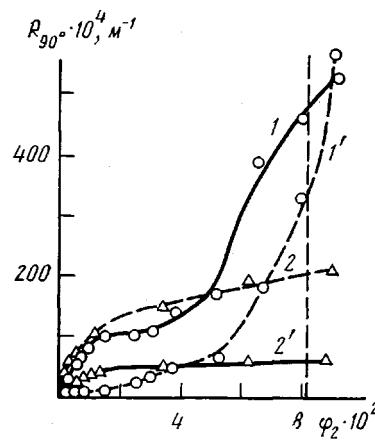


Рис. 3

Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточного рассеяния света R_{90}'' растворами ПБГ при 298 К ($\lambda=546$ нм) в ДМФА (1), ДХУК (2) (штриховая линия – граница перехода в жидкокристаллическое состояние)

Рис. 3. Концентрационная зависимость рассеяния на флюктуациях концентрации R_k (1, 2) и избыточного рассеяния на флюктуациях анизотропии R_a'' ($1', 2'$) растворами ПБГ в ДМФА (1, 1') и ДХУК (2, 2')

та. Видно, что растворы ПБГ в ДХУК и в ДМФА ведут себя по разному. В области более разбавленных растворов (объемная доля $\varphi_2 < 0,04$) R_{90}'' больше для растворов ПБГ в ДХУК; по мере увеличения концентрации полимера R_{90}'' растворов в ДХУК незначительно увеличивается, а растворов в ДМФА резко возрастает, что связано с приближением к φ_2 перехода в анизотропное состояние (рис. 1, а, кривая 1) и фазовым превращениям [6].

Мы попытались расчленить общее избыточное рассеяние $R_{\text{общ}}$ на его составляющие: избыточное рассеяние на флюктуациях анизотропии R_a'' и рассеяние на флюктуациях концентрации R_k . R_a раствора рассчитывали по уравнению [16]

$$R_a = R_{\text{общ}} \cdot \frac{13}{6} \cdot \frac{\Delta_u}{1 + \Delta_u},$$

где Δ_u – степень деполяризации при неполяризованном падающем свете.

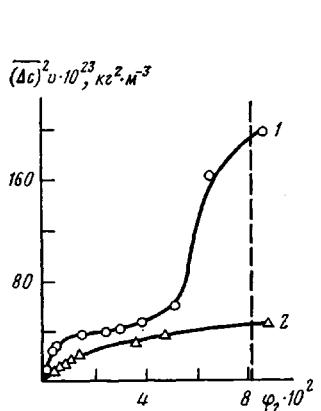


Рис. 4

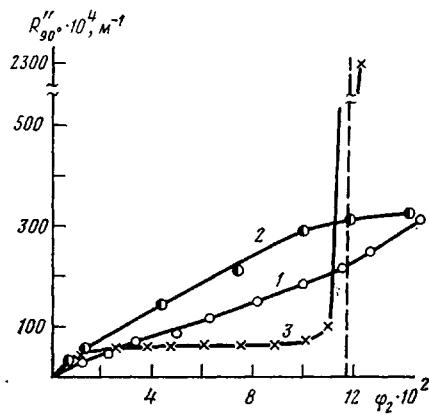


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационная зависимость величин флюктуаций концентрации $\overline{(\Delta c)^2} v$ при 298 К для систем: ПБГ - ДМФА (1) и ПБГ - ДХУК (2)

Рис. 5. Концентрационная зависимость избыточного рассеяния для растворов в 99%-ной H_2SO_4 полиамидов ПКА (1), ПАФ (2) и ПФТА (3). Штриховая линия - граница перехода в жидкокристаллическое состояние для системы ПФТА - H_2SO_4

Избыточное $R_a'' = R_a$ раствора - R_a растворителя

$$R_a = R_{\text{общ}} - R_a - R_{\text{пл}},$$

где $R_{\text{пл}}$ - рассеяние на флюктуациях плотности, которое принимали равным изотропному рассеянию растворителя.

Полученные данные представлены на рис. 3, из которого следует, что для системы ПБГ - ДМФА R_a и R_a'' изменяются с концентрацией идентично, резко возрастая с $\varphi_2 \sim 0,06$. При этом во всей области составов $R_a > R_a''$. Для системы ПБГ - ДХУК оба параметра в изученной области концентраций изменяются значительно меньше с концентрацией, причем $R_a'' > R_a$.

На основании данных рис. 3 были рассчитаны величины флюктуаций концентрации по уравнению [17]

$$\overline{(\Delta c)^2} v = \frac{2R_a \lambda^4}{\pi^2 \left(\frac{dn^2}{dc} \right)^2}, \quad (4)$$

где λ - длина волны падающего света в среде; dn^2/dc - инкремент квадрата показателя преломления.

Результаты расчетов представлены на рис. 4. Видно, что концентрационная зависимость флюктуаций концентрации повторяет ход зависимости R_a (рис. 3). Это свидетельствует о том, что разница в величинах R_a для систем ПБГ - ДХУК и ПБГ - ДМФА не связана с различием в показателях преломления, а обусловлена только размерами флюктуаций концентрации, которые зависят от термодинамического сродства растворителя к полимеру. ДХУК - более хороший растворитель ПБГ, чем ДМФА. Об этом говорят величины вторых вириальных коэффициентов A_2 (таблица) и данные, обсуждаемые ниже. Поэтому в растворах ПБГ в ДХУК флюктуации концентрации меньше, чем в растворах в ДМФА.

Флюктуации концентрации являются зародышами ассоциатов и более крупных надмолекулярных структур, и рис. 3 и 4 свидетельствуют о том, что в системе ПБГ - ДМФА переход в жидкокристаллическое состояние подготовляется интенсивным структурообразованием, происходящим в изотропном растворе, обусловленным одновременным возрастанием флюктуаций концентрации и анизотропии.

Для системы ПБГ - ДХУК в изученной области концентраций R_a и R_a'' по абсолютной величине сравнительно малы. Это естественно, так как переход в жидкокристаллическое состояние в этой системе должен произойти при значительно больших значениях φ_2 [18]. Но удивительным,

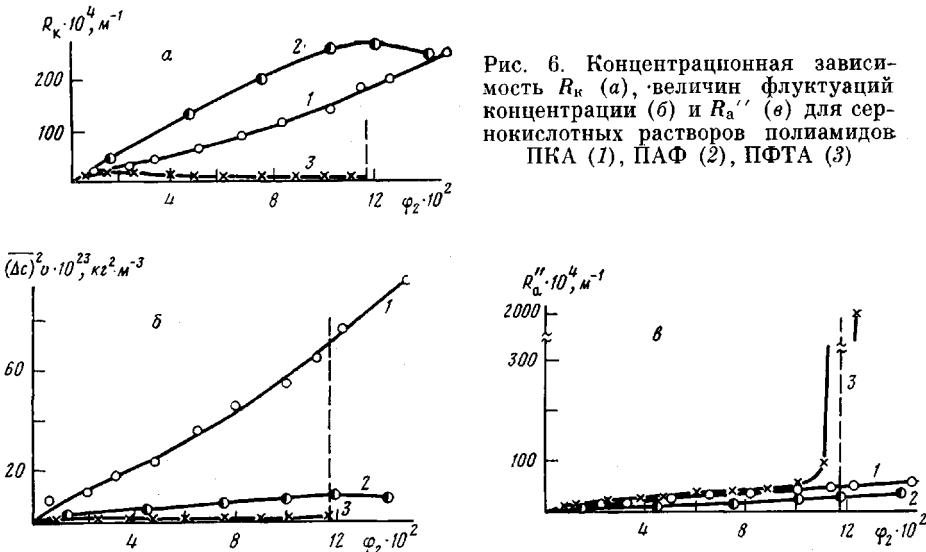


Рис. 6. Концентрационная зависимость R_k (а), величин флюктуаций концентрации (б) и R_a'' (в) для сернокислотных растворов полиамидов ПКА (1), ПАФ (2), ПФТА (3)

на первый взгляд, кажется, что в области концентраций до $\varphi_2 < 0,06$ анизотропное рассеяние света для системы ПБГ – ДХУК, где макромолекулы находятся в клубообразной форме, больше, чем для системы ПБГ – ДМФА, где они спирализованы. Для очень разбавленных растворов степень деполяризации клубообразных и спиральных молекул мала и примерно одинакова [15]. Представляется, что большие значения R_a'' связаны с сильной сольватацией ПБГ – ДХУК и образованием ориентационного порядка молекул растворителя вблизи клубообразных макромолекул.

Растворы полиамида в серной кислоте. На рис. 5 представлена концентрационная зависимость избыточного рассеяния света сернокислотными растворами трех полиамидов. В области разбавленных растворов R_{90}'' для всех систем одинаково. При более высоких концентрациях выше всех проходит кривая для ПАФ и ниже всех кривая для ПФТА. Однако при концентрациях, близких к образованию жидкокристаллического порядка, т. е. для области фазового превращения, так же как и для системы ПБГ – ДМФА, светорассеяние резко возрастает (кривая 3).

Величина R_{90}'' умеренно-концентрированных растворов зависит от многих факторов, поэтому, как и в предыдущем случае, разложили эту величину на R_k и R_a .

Данные по концентрационной зависимости R_k , величин флюктуаций и R_a'' приведены на рис. 6. Расположение кривых на рис. 6, а, такое же как и на рис. 5, но обращает на себя внимание отсутствие на кривой 3 участка с резко возрастающей величиной R_k . Из рис. 6, б следует, что в противоположность системе ПБГ – ДМФА для системы ПФТА – H_2SO_4 образованию жидкокристаллического порядка предшествует только возрастание флюктуаций анизотропии.

Из сопоставления рис. 6, в и 6, а видно, что кривые концентрационной зависимости величин флюктуаций концентраций не повторяют кривых зависимости $R_k = f(\varphi_2)$. На рис. 6, в кривые расположены в порядке возрастания термодинамического сродства H_2SO_4 к изученным полимерам. Так, для системы ПКА – H_2SO_4 второй вириальный коэффициент A_2 (таблица) имеет значение, близкое к A_2 растворов виниловых полимеров в хороших растворителях. Для растворов ароматических полиамидов наблюдали аномально высокие значения A_2 , отмеченные и ранее для растворов карбовых ароматических полимеров в органических растворителях [19, 20]. Такие значения связывали с очень сильными химическими взаимодействиями между растворителями и полимером. На химическое взаимодействие H_2SO_4 и пара-ароматических полиамидов указано также в работах [21–23]. Очевидно, и в данном случае огромные значения A_2 обусловлены химическим взаимодействием серной кислоты с обоими аро-

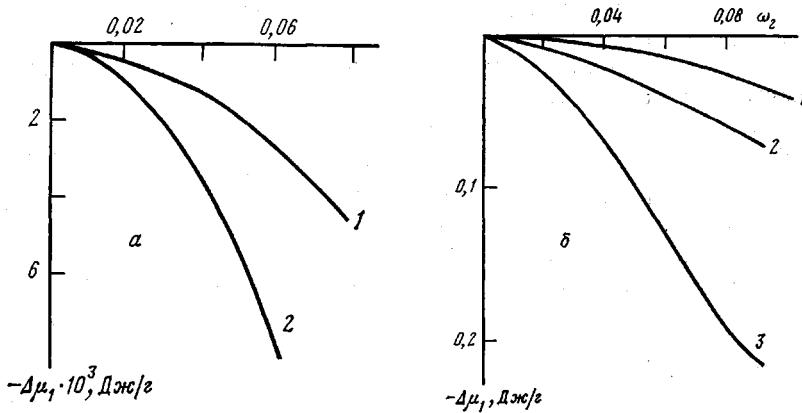


Рис. 7. Концентрационная зависимость изменений химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ при 298 К для растворов ПБГ (а) в ДМФА (1) и ДХУК (2) и для систем полиамид – H_2SO_4 (б): 1 – ПКА, 2 – ПАФ, 3 – ПФТА

матическими полиамидаами, причем оно больше для системы ПФТА (рис. 7). Из таблицы также следует, что абсолютное значение A_2 больше для системы H_2SO_4 – ПФТА, чем для H_2SO_4 – ПАФ.

Данные рис. 6, в однозначно свидетельствуют о том, что величина флуктуаций концентраций обусловлена именно термодинамическим сродством полимера и растворителя, а не жесткостью макромолекулы. Так, сегменты Куна ПКА и ПАФ различаются сравнительно мало, а величины флуктуаций концентрации – очень сильно, так как значительно различаются по величине параметры сродства. Наоборот, у ПАФ и ПФТА сегменты Куна различаются на порядок, а параметры сродства только вдвое; величины флуктуаций в их растворах близки.

Подводя итоги всему изложенному, можно сказать, что переход в ЖК состояние подготавливается в изотропном растворе только у полимеров, имеющих конформацию стержней или спиралей. Этот фазовый переход, как и любой фазовый переход, сопровождается резким возрастанием релеевского рассеяния света. При этом большое значение имеет природа жесткости цепи полимера. Если она обусловлена *пара*-замещением и *транс*-структурой амидной связи цепи (как в ПФТА), то образование жидкокристаллического порядка сопровождается резким возрастанием только анизотропных флуктуаций, и это происходит из растворов полимеров в хороших растворителях (высокие значения A_2), с которыми полимер взаимодействует химически, и в которых флуктуации концентрации малы.

Если жесткость цепи обусловлена вторичной спиральной структурой, то фазовый переход в жидкокристаллическое состояние происходит при тем меньших концентрациях, чем хуже растворитель, т. е. чем меньше A_2 , и ему предшествует резкое возрастание анизотропного и концентрационного рассеяния света.

Определение термодинамического сродства растворителя к полимеру. Обычно методом светорассеяния для очень разбавленных растворов полимеров определяют A_2 . Энергии смешения Гиббса и химические потенциалы определяют на основании других данных [24]. Однако эти величины могут быть определены непосредственно из данных по светорассеянию. Это было сделано для ряда жидких смесей [16], и мы этим воспользовались.

Величина второй производной энергии смешения Гиббса по составу $\left[\frac{\partial(\Delta g)}{\partial \omega_2} \right]_{pt}$ связана с рядом оптических параметров соотношением [16]

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta g)}{\partial \omega_2^2} \right]_{pt} = \frac{\pi^2 RT}{2\lambda^4 N_A} \left(2n \frac{dn}{d\omega^2} \right)^2 \left[\frac{9n^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \right]^2 V_{ud} \frac{1}{R_k},$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; ω_2 — весовая доля растворенного вещества; N_A — число Авогадро; $dn/d\omega_2$ — инкремент показателя преломления; V_{yd} — удельный объем раствора, который рассчитывали по аддитивной схеме.

Из графика зависимости величины $\left[\omega_2 \frac{\partial^2(\Delta g)}{\partial \omega_2^2} \right]$ от ω_2 интегрированием определяли величину изменения химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1 = f(\omega_2)$. Полученные данные приведены на рис. 7. Видно, что в изученном диапазоне концентраций термодинамическое средство ДХУК и ПБГ больше, чем ДМФА.

Для систем полиамиды — H_2SO_4 кривые расположены в том же порядке, что и A_2 (таблица). Во всей области составов наибольшее средство H_2SO_4 имеет к ПФТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 246.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. Пер. с англ. под ред. Цветкова В. Н. М.: Мир, 1981, с. 352.
3. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 2606.
4. Arpin M., Strazelle C. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 591.
5. Куличихин В. Г. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 144.
6. Бэрд Д. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. Пер. с англ. под ред. Цветкова В. Н. М.: Мир, 1981, с. 253.
7. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н. В кн.: Междунар. симп. по макромолек. химии (Ташкент, 1978): Тезисы кратких сообщений. М.: Наука, 1978, т. 5, с. 153.
8. Некрасов И. К., Хабарова К. Т., Кузьминская С. В., Краснов Е. В., Харьков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 633.
9. Выгодский Я. С., Виноградова С. В. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. М.: Химия, 1975, т. 7, с. 5.
10. Schaeffgen J. R., Foldi K. S., Logullo F. M., Good V. H., Gulrich L. W., Killian F. L. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 69.
11. Schaeffgen J. R., Trivisonno C. F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 10, p. 4580.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика/Пер. с англ. Розенберга Е. Л., Коппель С. Н. М.: Мир, 1976, 541 с.
13. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 350 с.
14. Wee E. L., Miller W. G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 10, p. 1446.
15. Doty P., Bradbury J. H., Holtzer J. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 947.
16. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
17. Шахаронов М. И. Методы исследования теплового движения и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 283.
18. Шалтыко Л. Г., Шепелевский А. А., Френкель С. Я. Молек. биол., 1968, т. 2, № 1, с. 89.
19. Молодцова Е. Л., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2183.
20. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Вшивков С. А., Кремлякова Е. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 738.
21. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
22. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина Л. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
23. Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 134.
24. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978, с. 466.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
2.IX.1983

STUDY OF THE STRUCTURE OF MODERATELY CONCENTRATED
SOLUTIONS OF SOME POLYAMIDES IN THE REGION
OF COMPOSITIONS PRECEDING THE FORMATION
OF LIQUID CRYSTALS

KONEVETS V. I., ANDREEVA V. M., TAGER A. A.,
YERSHOVA I. A., KOLESNIKOVA Ye. N.

S u m m a r y

The structure of moderately concentrated solutions of poly- γ -benzyl-L-glutamate in DMFA and in dichloroacetic acid, solutions of poly-p-phenyleneterephthalamide, poly-capramide and card aniline-phthaleine polyterephthalamide in 99% H₂SO₄ has been studied by light scattering method. The phase diagrams have been drawn and the critical volume fractions of a polymer corresponding to the formation of liquid crystals at 298 K have been found. If the rigidity of a chain is related with *para*-substitution of phenyl cycles and *trans*-structure of the amide bond the formation of liquid crystals is accompanied by sharp increase only of anisotropic fluctuations. When the rigidity is related with secondary helix structure the phase transition is preceded by the sharp increase of fluctuations both of concentration and anisotropy.