

представляют собой весьма упорядоченные системы, в которых, однако, отсутствует дальний азимутальный порядок в расположении звеньев комплементарных макромолекул.

*B. A. Кабанов, O. B. Каргина, M. B. Ульянова*

Поступило в редакцию  
13 VI 1974

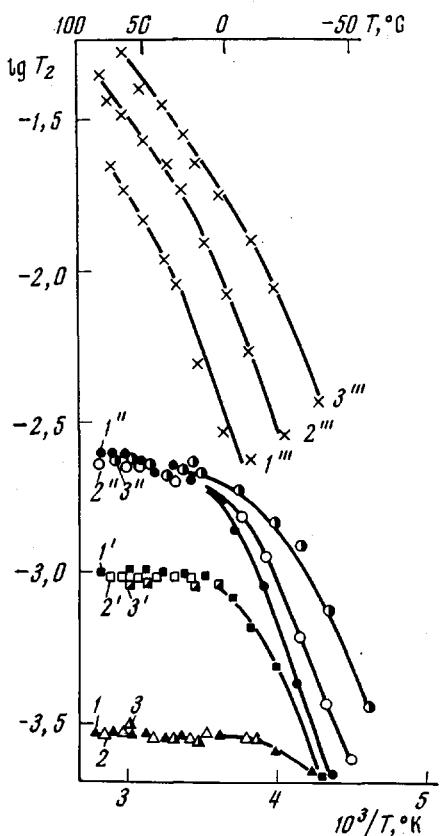
#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaels, L. Mir, N. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
2. A. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.
3. A. Hoffman, R. Lewis, A. Michaels, Polymer Preprints, 10, 916, 1969.
4. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 826, 1970.
5. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 772, 1972.
6. В. В. Луценко, А. Б. Зезин, А. Р. Рудман, Высокомолек. соед., Б13, 396, 1971.
7. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., А13, 348, 1971.
8. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.

УДК 541.64:543.422.23

### ПРОТОННАЯ СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СПИТЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ

Нами исследованы температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации протонов  $T_2$  при частоте резонанса 18,6 МГц для спищего 1,6-бис-(*n*-винилфенил) гексаном полистирола (ПС), набухшего в толуоле- $D_8$ . Содержание спишающего агента составляло 0,5–2 мол. %. Обнаружено, что наличие спивок сильно изменяет закономерности спин-спиновой релаксации в спищем ПС (рисунок) по сравнению с неспищим полимером: 1) время  $T_2$  резко падает с увеличением содержания спивок; так, например, при содержании спивок 2 мол. % при 70° время  $T_2$  уменьшается приблизительно на два порядка; 2) для спищего ПС существует широкий температурный интервал, в котором  $T_2$  не зависит от температуры; подобная область плато для неспищих полимеров не наблюдается; 3) в отличие от неспищего ПС для спищего полимера время  $T_2$  в области плато не зависит от соотношения компонентов при концентрациях полимера 20–40 мол. %.



Зависимость  $T_2$  от температуры для спищего ПС при содержании спивок 2% (1–3), 1% (1'–3') и 0,5 мол. % (1''–3'') и неспищего ПС с молекулярным весом  $5 \cdot 10^5$  (1'''–3''') в толуоле- $D_8$  при концентрации полимера 40% (1–1'''), 30% (2–2'') и 20 мол. % (3–3''')

Из представленных данных в соответствии с теорией ядерной магнитной релаксации [1] следует, что в сплошных ПС  $T_2$  контролируется, по крайней мере, двумя типами движений с сильно различающимися временами корреляции  $\tau_c$ . Для большего из них выполняется условие  $\tau_c' \gg T_2$ , т. е.  $\tau_c' > 10^{-3}$  сек. Это условие соответствует независимости  $T_2$  от температуры. Проявление относительно больших времен корреляции, соответствующих крупномасштабным движениям, является, вероятно, специфичным для стабильной сеточной структуры, образованной химическими спивками.

Второй, мелкомасштабный тип движения с временами корреляции  $\tau_c' < 10^{-3}$  сек., существование которого обнаруживается по «вымораживанию» этого движения с понижением температуры, является, по-видимому, пространственно анизотропным из-за ограничений, накладываемых спивками. В результате этого мелкомасштабные движения при повышении температуры не в состоянии эффективно усреднять локальные магнитные поля без участия крупномасштабных движений, что приводит к появлению плато на температурной зависимости  $T_2$ . Отсутствие концентрационной зависимости  $T_2$  при температурах, соответствующих области плато, свидетельствует о том, что магнитные релаксационные свойства сплошных набухших ПС в этих условиях полностью определяются количеством химических спивков.

Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Кузнецова, М. И. Либшиц,  
К. П. Папукова, В. А. Шевелев

Поступило в редакцию  
2 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.

УДК 532.78:541.64

### О КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ КАРДОВЫХ ПОЛИАМИДОВ

При исследовании кардовых полиамидов неоднократно отмечалась их плохая кристаллизуемость [1, 2], что связывалось с сильными стерическими эффектами, возникающими из-за внутримолекулярного взаимодействия объемных группировок с полярными группами основной цепи.

Нами были исследованы кардовые полиамиды и модельные бис- $N,N'$ -бензамиды, полученные из 3,3'-бис-(4-аминофенил)фталида, 9,9'-бис-(4-аминофенил)фталида, 9,9'-бис-(4-аминофенил)флуорена, 9,9'-бис-(4-аминофенил)антрона, 1,1-бис-(4-аминофенил)циклогексана, 4,4'-диаминотрифенилметана и терефталоилхлорида и бензоилхлорида соответственно.

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что все полученные полиамиды относятся к разряду малоупорядоченных, аморфных систем. Попытки улучшить их структурную организацию высокотемпературным отжигом или ориентационными воздействиями [2] не привели к ощутимому прогрессу. В отличие от полиамидов все бис- $N,N'$ -бензамиды обладают истинно кристаллической структурой, несмотря на большой объем и сложную конфигурацию молекул. Методом ДТА были определены теплоты и температуры плавления бис- $N,N'$ -бензамидов. Вычисленные энтропии плавления оказались существенно ниже, чем для бис- $N,N'$ -дифениленбензамидов с «шарнирными» группами. Это свидетельствует о конформационной ограниченности и большой скелетной жесткости кардовых систем.

Было обнаружено, что кардовые бис- $N,N'$ -бензамиды способны образовывать структуры, подобные аморфным стеклам. Такого эффекта легко достичь быстрым охлаждением расплавов бис- $N,N'$ -бензамидов до темпера-