

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-

туры жидкого азота или даже комнатной. В этом случае получены рентгенограммы, подобные тем, которые дают кардовые полиамиды. При измерении второго момента линии поглощения ЯМР было найдено, что резкое падение второго момента до  $\approx 0,5$  э<sup>2</sup> для кристаллических бис-*N,N'*-бензамидов происходит в точке их плавления. Для охлажденных образцов аналогичное падение второго момента, свидетельствующее об интенсивной молекулярной подвижности, наступает на 100° ниже точки плавления. Такое поведение характерно для истинно аморфных веществ.

Полученная информация позволяет сделать важный вывод. Плохая кристаллизуемость кардовых полиамидов связана только с релаксационно-кинетическими свойствами этих систем. Принципиально процессы кристаллизации в этих полимерах возможны, и задача сводится к нахождению приемлемых условий. Учитывая уникальность свойств кардовых полиамидов (хорошую растворимость, высокую тепло- и термостойкость), поиски решений в этом направлении имеют важное практическое значение.

Исходя из общности структуры и свойств кардовых полиамидов с другими кардовыми полигетероариленами, сделанный вывод, вероятно, следует распространить как общий для кардовых систем.

*E. P. Краснов, Ю. А. Толкачев, Ю. И. Митченко,  
А. В. Долгов, С. Н. Харьков*

Поступило в редакцию  
4 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 658, 1967.
2. Е. П. Краснов, С. Н. Харьков, Е. А. Воробьев, Химич. волокна, 1973, № 3, 12.