

циранозы и 2,3-дезоксиэтендиазинглюкодеканозы) не подвергается разрушению по Бэрри [10, 11], что можно объяснить лишь наличием в макромолекуле смешанного полисахарида звеньев 2,3-дезокси-2,3-этилендиазинглюкодеканозы.

Исследования по доказательству структуры и изучению свойств этого нового производного целлюлозы продолжаются.

Д. Г. Димитров

Поступило в редакцию
7 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы органической химии, т. 2. «Химия», 1967.
2. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибаев, Химия углеводов, «Химия», 1967, стр. 116.
3. R. L. Whightler, C. L. Smart, Polysaccharide Chemistry Acad. Pres., N. Y., 1953, p. 43.
4. T. P. Nevel, J. Textile Inst., 48, 484, 1957; D. O'Meara, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1958, 4504.
5. З. А. Роговин, А. Г. Ящунская, В. М. Богословский, Ж. прикл. химии, 23, 631, 1950.
6. Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 614, 1960.
7. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2087.
8. З. А. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 743.
9. V. C. Barry, Nature, 152, 538, 1943.
10. V. C. Barry, I. E. McCormin, P. W. Miteell, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, 3692, 4020.
11. Методы химии углеводов, «Мир», 1967, стр. 467.

УДК 541.64 : 539.55

О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТА

Механизм гибкости макромолекул такого класса жесткоцепных полимеров, как поли-*n*-алкилизоцианаты, до настоящего времени остается дискуссионным, а природа конформационных превращений в них является объектом интенсивного изучения [1—5]. В работе [3] было отмечено уменьшение удельной вязкости ($\eta_r - 1$) / с полибутилизоцианата (ПБИЦ) в ряде растворителей при повышении температуры. Для суждения о том, в какой мере этот эффект обусловлен изменением свойств индивидуальных макромолекул, следует оперировать с характеристической вязкостью полимера $[\eta]$, непосредственно связанной с их размерами. Поскольку последние, однако, зависят как от равновесной гибкости цепей (персистентная длина a_0), так и от эффекта дальнодействия в клубках и внутримолекулярного структурообразования, для выяснения природы зависимости $[\eta]$ от температуры в растворах ПБИЦ необходимо привлечение прямых методов определения a_0 , в частности диффузного рентгеновского рассеяния.

С этой целью мы провели параллельное изучение зависимости $[\eta]$ и a_0 от температуры для нефракционированного образца ПБИЦ ($M_w = 2,5 \cdot 10^5$) в толуоле.

$T, ^\circ\text{C}$	15 (T_1)	30	50	60	70 (T_2)	90
$[\eta], \text{дл/г}$	7,2	6,3	5,1	4,7	4,4	3,7
$a_0, \text{\AA}$	450	-	-	-	300	-

(Величину a_0 определили методом Кратки-Порода по абсциссе точки перегиба на рисунке $\frac{dI}{d(2\theta)}(2\theta) = f(\theta)$ (рисунок) на установке ДРОН-1 с использованием малоугловой камеры Кратки.) Из эксперимента следует, что отношению $[\eta]_{T_1} / [\eta]_{T_2} = 1,64$ отвечает $a_{0T_1} / a_{0T_2} = 1,5$. Для того чтобы оценить, в какой мере изменение a_0 ответственно за падение величины $[\eta]$, можно воспользоваться теорией Хирста [6], согласно которой

$$[\eta] = \frac{(2a_0L)^{1/2}}{M} \frac{2 \cdot 10^{23}}{1 + 0,93 [\ln(2a_0/d) - 1,43](2a_0/L)^{1/2}}$$

Учитывая, что длина цепи $L = \frac{M}{M_0} \lambda$, молекулярная масса мономерного звена $M_0 = 99$, его проекция на направление полимерной цепи $\lambda = 2 \text{ \AA}$ и поперечник цепи $d = 10 \text{ \AA}$ [7], получаем: $[\eta]_{T_1} / [\eta]_{T_2} = 0,835 (a_{0T_1} / a_{0T_2})^{1/2} = 0,835 (1,5)^{1/2} = 1,53$ сравнительно с 1,64 по измерениям $[\eta]$.

Таким образом, за уменьшение статистических размеров макромолекул ПБИЦ ($[\eta]$) с ростом температуры ответственно увеличение гибкости его цепей.

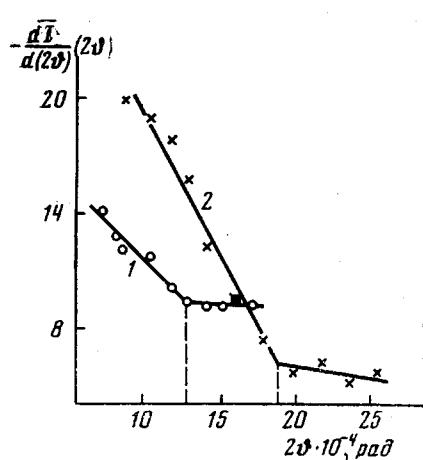
Аналогичная зависимость $[\eta] = f(T)$ наблюдалась нами также для ПБИЦ в CHCl_3 и CCl_4 , причем во всех растворителях величина $d \ln [\eta] / dT \approx 1 \cdot 10^{-2}$, что приблизительно на порядок выше этого коэффициента для гибкоцепных полимеров [8]. Отметим, что ИК-спектр ПБИЦ в последних растворителях нечувствителен к изменению температуры [3]. Вопрос о механизме столь значительного возрастания равновесной гибкости цепей ПБИЦ с температурой остается открытым и подлежит дальнейшему исследованию.

A. I. Григорьев, B. N. Згонник, O. Z. Короткина, B. E. Эскин

Поступило в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Fetter, J. Polymer Sci., B10, 577, 1972.
2. V. N. Tsvetkov, E. I. Ryumtsev, I. N. Shennikova, N. V. Pogodina, T. V. Peker, Europ. Polymer J., 11, 315, 1975.
3. J. Pierre, V. Desreux, Polymer, 15, 685, 1974.
4. J. Pierre, E. Marchal, Polymer Letters, 13, 11, 1975.
5. N. Nemoto, J. L. Schrag, J. D. Ferry, Polymer J., 7, 195, 1975.
6. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1963.
7. B. N. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Битовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16 566, 1974.
8. B. E. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.



Зависимость $-dI/d(2\theta)(2\theta)$ от 2θ для раствора ПБИЦ в толуоле при 70° и $c = 0,011 \text{ г/дл}$ (1), при 15° и $c = 0,008 \text{ г/дл}$ (2), I — интенсивность рассеяния рентгеновых лучей при щелевой коллимации источника и приемника; 2θ — угол рассеяния