

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОКОВЫХ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СОПРЯЖЕНИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ  
ПОЛИИЗОЦИАНТОВ**

***И. С. Милевская, В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн***

В литературе неоднократно отмечали факт зависимости жесткости полиизоциантов от структуры боковых заместителей: персистентная длина равна 500—600 Å в случае полибутилизоцианата (ПБИЦ) и 10—20 Å в случае политолилизоцианата (ПТИЦ). Эти различия обычно приписывают [1] уменьшению сопряжения в цепи, вызванному в случае ПТИЦ взаимодействием π-электронов основных цепей полимера и боковых заместителей. Цель настоящей работы — исследование сопряжения в главной цепи и влияния на него боковых групп. Уменьшение сопряжения в главной цепи может отразиться на свойствах полимера двояким образом: оно может уменьшить величину барьера внутреннего вращения около сопряженной связи и может увеличить равновесную длину этой связи. Роль барьера сопряженной связи обсуждена нами в работе [2], где было показано, что вклад в энергию внутримолекулярного взаимодействия, происходящий от барьера, невелик по сравнению с энергией стерического взаимодействия боковых радикалов, в особенности в конформациях, близких к плоским. Однако если изменение сопряжения повлияет на равновесную длину C—N-связи, это может привести уже к существенному эффекту, так как удлинение связи ослабит и стерическое взаимодействие боковых групп.

Для исследования сопряжения была выбрана система CH(O) — NH(R), моделирующая фрагмент цепи полиизоцианата с боковым заместителем R. Рассмотрение такого фрагмента полностью исключает влияние стерических факторов и демонстрирует в чистом виде взаимодействие π-электронов NCO-группы с боковым радикалом. В качестве R были рассмотрены H-, CH<sub>3</sub>- и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы, причем последняя в двух конформациях — лежащая в плоскости острова (I) и в перпендикулярной плоскости (II). Расчет равновесной длины C—N-связи был выполнен методом CNDO/2 [3]. Полученные результаты приведены в таблице; их анализ показывает, что переход от заместителя алифатического типа (CH<sub>3</sub>-группы) к бензольному

**Равновесная длина C—N-связи и π-электронные порядки C—N- и C—O-связей**

R	$r_{(C-N)}$ , Å	$p_{C-N}$	$p_{C=O}$	R	$r_{(C-N)}$ , Å	$p_{C-N}$	$p_{C=O}$
H	1,36	0,198	0,776	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (II)	1,38	0,194	0,763
CH <sub>3</sub>	1,38	0,189	0,768	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (III)	1,38	0,136	0,805
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (I)	1,38	0,176	0,781				

кольцу никак не влияет на равновесную длину C—N-связи даже в самой благоприятной для сопряжения конформации I. Наблюдающееся в этом случае незначительное понижение порядка π-связи не может повлиять даже на величину барьера. Учитывая, что в полимере три связи C=O, C—N и N—C<sub>R</sub> не могут находиться в одной плоскости, мы рассчитали равновесную длину C—N-связи при повороте вокруг нее на 40°, что соответствует реальной равновесной конформации в полимере [2]. Результат приведен в таблице [R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(III)]. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что незначительные изменения условий сопряжения

в рассмотренной системе не сказываются на равновесной длине С—N-связи и, следовательно, не могут быть причиной изменения гибкости в ряду полизоцианатов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штепиникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Европ. Polymer J., 7, 767, 1971.
2. И. С. Милевская, Т. М. Бирштейн, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A16, 2787, 1974.
3. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.

УДК 541.64 : 539.199

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИАЛКАНИМИДЕ

**И. И. Перепечко, О. Б. Старцев, А. Г. Чернова,  
Н. К. Пинаева**

В последнее время все большее распространение получает новый класс термостойких полимеров — полииимида. Между тем их свойства изучены слабо. Зачастую во многих полимерах не определена с достаточной точностью даже температура стеклования. В связи с этим нами была предпринята попытка изучить релаксационные процессы и молекулярную подвижность в полиалканимиде (ПАИ) методом свободных крутильных колебаний. Использование обратного крутильного маятника [1, 2] обеспечило измерение таких важных характеристик полимера, как динамический модуль сдвига  $G'$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  от температуры жидкого азота ( $-196^\circ$ ) до температуры, превышающей на несколько десятков градусов температуру плавления ПАИ ( $400^\circ$ ). Частота колебаний при самой низкой температуре составляла  $4,35 \text{ Гц}$  и достигала величины  $1,0 \text{ Гц}$  в состоянии расплава. Методика проведения измерений и формулы для расчета  $G'$  и  $\tan \delta$  подробно описаны в [1, 2].

Для исследования были выбраны образцы кристаллического ПАИ в виде стержней длиной 75 и диаметром 2,4 мм. Плотность образцов составляла  $1,22 \text{ г/см}^3$ . Результаты измерений приведены на рисунке. Кроме температурных зависимостей  $G'$  и  $\tan \delta$  на этом рисунке представлен график  $C_t = f(T)$ , где  $C_t$  — низкочастотная скорость звука — рассчитывалась по формуле  $C_t = \sqrt{G'/\rho}$  в предположении малого изменения плотности  $\rho$  во всем изученном интервале температур. Как было показано ранее, использование температурной зависимости скорости звука в полимере оказывается хорошим методическим приемом для точного определения границ релаксационных и фазовых переходов, а также для описания их интенсивности по изменению температурного коэффициента скорости звука [1].

В соответствии с этим нами установлено, что на графике  $C_t = f(T)$  существуют девять температурных переходов при  $-180^\circ$ ,  $-152^\circ$ ,  $-125^\circ$ ,  $-75^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $84^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $295^\circ$  и  $300^\circ$ . Этим переходам на температурной зависимости  $\tan \delta$  соответствуют два низкотемпературных  $\gamma$ -максимума при  $-138^\circ$  и  $-90^\circ$ , интенсивный  $\alpha_1$ -пик при  $100^\circ$ , на высокотемпературной ветви которого располагается слабый  $\alpha_2$ -пик, а также пик плавления при  $295^\circ$ . Измерение величины  $G'$  (кривая 1) показало, что ПАИ в очень широком