

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 8

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 548.23

#### КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА С АМИДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Известно [1], что поли-*m*-фениленизофталамид (ПФИА) при кристаллизации образует триклинную решетку с параметрами ячейки  $a = b = 5,36$ ;  $c = 11,3 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 112^{\circ}40'$ ;  $\gamma = 87^{\circ}35'$ . На дебаеграмме изотропного образца это соответствует межплоскостным расстояниям 5,20; 4,80; 4,35; 3,80 и 3,25  $\text{\AA}$ .

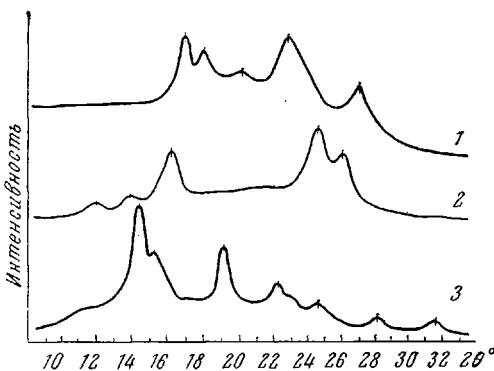
Нами было установлено, что при обработке аморфного ПФИА гексаметилфосфортириамидом (ГМФТА) или N-метилпирролидоном (МП) происходит интенсивная кристаллизация, однако параметры кристаллической фазы резко отличаются от приведенных выше. Межплоскостные расстояния при обработке ПФИА ГМФТА: 6,10; 5,75; 4,60; 3,95; 3,60; 3,15 и 2,80  $\text{\AA}$ ; при обработке МП: 7,50; 6,40; 5,45; 3,70 и 3,55  $\text{\AA}$ .

Рентгенодифрактограммы для этих систем также резко отличаются (рисунок).

Достижение эффекта требует специальных условий обработки. Положительные результаты были получены, например, при замене ДМАА на ГМФТА в студне ПФИА или при обработке ГМФТА определенным образом ориентированных волокон ПФИА. Обработанные волокна давали четкую аксиальную текстуру, отличную от описанной в работе [1].

Анализ всех данных позволил установить, что наблюдаемые явления связаны не с полиморфным переходом ПФИА, а с образованием кристаллосольватов ПФИА с ГМФТА и МП. Были получены следующие прямые доказательства. Оба типа кристаллосольватов легко разрушаются при воздействии на них воды, спиртов, диоксана, образуя типичный аморфный ПФИА. Они обладают по данным ДТА низкими  $T_{\text{пл}}$ . Для кристаллосольвата ПФИА — ГМФТА  $T_{\text{пл}} = 130^{\circ}$ ; для ПФИА — МП —  $70^{\circ}$ , тогда как твердого ПФИА  $T_{\text{пл}} = 430^{\circ}$ . Далее, на рентгенограммах кристаллосольватов практически отсутствует диффузное рассеяние от ГМФТА и МП, хотя их содержание в образцах весьма значительно.

Несмотря на то, что в способности полимерных веществ образовывать кристаллосольваты ничего необычного нет, тем не менее экспериментальные наблюдения, особенно для синтетических полимеров, весьма редки



Рентгенодифрактограммы твердого кристаллического ПФИА (1) и кристаллосольватов ПФИА с МП (2) и ГМФТА (3)

[2, 3]. Описанные кристаллосольваты ПФИА — ГМФТА и ПФИА — МП получены впервые в ряду ароматических полиамидов. Есть конкретные основания полагать, что круг объектов ароматический полимер — растворитель, способных образовывать кристаллосольваты, существенно шире, нежели приведенные примеры.

Ю. А. Толкачев, О. П. Фиалковский, Е. П. Краснов

Поступило в редакцию  
12 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, В. А. Васильев, М. А. Дахис, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A17, 1560, 1975.
2. С. Я. Френкель, В кн. Ф. Х. Джейл «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 496.
3. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., A9, 2385, 1967.

УДК 541.64 : 539.199

#### О ЗАВИСИМОСТИ РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТА ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Недавно мы сообщали о том, что падение характеристической вязкости  $[\eta]$  поли-*n*-бутилизоцианата (ПБИЦ) в толуоле между 15 и 70° согласуется с уменьшением персистентной длины  $a_0$  его цепей, измеренной методом малоуглового диффузного рентгеновского рассеяния [1]. Тем самым представляется возможность по изменению  $[\eta]$  судить о влиянии температуры и растворителя на равновесную гибкость ПБИЦ. Мы измерили  $[\eta]$  для ПБИЦ с  $M_w = 1,5 \cdot 10^6$  в ряду хлорированных углеводородов с возрастающей диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и дипольным моментом  $\mu$ . По  $[\eta]$  вычислена величина статистического сегмента цепи  $A = 2a_0$  на основе гидродинамической теории Ямакава — Фуджии [2]. Из рисунка видно, что с ростом  $1/\epsilon$  или  $\mu$   $A$  линейно убывает почти на порядок. В трех растворителях — тетрахлорметане, хлороформе и тетрахлорэтане измерена зависимость  $[\eta] = f(T)$  для первых двух от 5 до 50°, для третьего от 25 до 90°. Температурный коэффициент длины сегмента оказался близким во всех растворителях:  $\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} \approx -1 \cdot 10^{-2}$ ; он на порядок выше, чем для гибкоцепных полимеров. Из графиков  $\ln A = f(1/T)$  вычислена активационная энергия  $U$ , ограничивающая равновесную гибкость цепей; в указанных растворителях  $U = 1,5\text{--}2$  ккал/моль.

Интересно сопоставить эти результаты с данными ИК-спектроскопии в рамках представлений, согласно которым равновесная гибкость ПБИЦ может быть связана с присутствием в этом полимере двух поворотно-изомерных форм: более стабильной (ей отвечает конформация типа спиралей 8/3) и более свернутой [3,4]. Поворотно-изомерный состав ПБИЦ определяли по интенсивности полос поглощения валентных колебаний групп C = O ( $1697$  и  $1710\text{ см}^{-1}$ ). В ряду растворителей: тетрахлорметан, хлороформ, тетрахлорэтан наблюдается увеличение содержания более свернутой формы ПБИЦ и убывание изомера, отвечающего спиралей 8/3. Изменение соотношения  $R$  указанных поворотно-изомерных форм ПБИЦ в зависимости от  $1/\epsilon$  и  $\mu$  симбатно уменьшению сегмента  $A$  в этих растворителях по измерениям  $[\eta]$  (рисунок). Это свидетельствует о значительной роли дипольных взаимодействий в конформационных свойствах ПБИЦ. Измерения температурной зависимости изомерного состава в тет-