

[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.

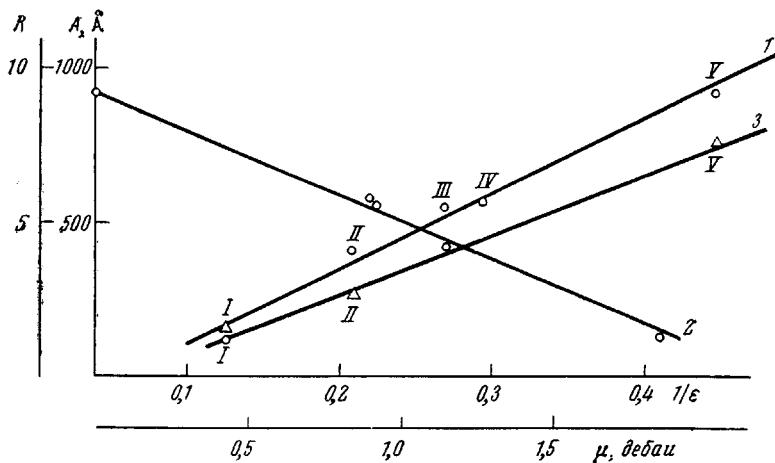
УДК 541.64 : 539.199

#### 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-

рахлорметане (от  $-20$  до  $70^\circ$ ) и хлороформе (от  $-60$  до  $60^\circ$ ) также указывают на значительные конформационные изменения в ПБИЦ. Вычисленная из температурной зависимости разность энергий двух изомерных форм цепи оказалась  $\approx 2$  ккал/моль в первом и  $1,2$  ккал/моль во втором растворителе в согласии с величиной  $U$ , полученной из зависимости  $\ln A = f(1/T)$ .



Зависимость величины сегмента Куна  $A$  (I) и соотношения поворотноизомерных форм  $R$  в ПБИЦ от  $1/\epsilon$  (3) и  $A$  от  $\mu$  (2):

I — четыреххлористый углерод; II — хлороформ; III — пентахлорэтан; IV — трихлорэтилен; V — тетрахлорэтан

Таким образом, гидродинамические и ИК-спектроскопические данные могут быть объединены в непротиворечивую картину конформационного механизма гибкости ПБИЦ.

*Б. З. Волчек, В. Н. Згонник, О. З. Короткина,  
А. В. Пуркина, В. Е. Эскин*

Поступило в редакцию  
24 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Григорьев, В. Н. Згонник, О. З. Короткина, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед. Б17, 884, 1975.
2. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
3. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.
4. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., А18, 1203, 1976.