

УДК 539.199

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ

О КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРАХ

Полиамиды являются хорошо известным классом синтетических полимеров, используемых для получения прочных материалов, в первую очередь синтетических волокон. Хорошие термомеханические свойства полимерных материалов, таких как, например, найлон 6 (поликапролактан) и другие алифатические полиамиды, связаны в основном с их высокой кристалличностью и способностью к образованию межмолекулярных водородных связей. Эти свойства, в свою очередь, определяются специфической структуры их молекул, содержащих амидные группы (источник водородных связей), разделенные по молекулярной цепи участками из пяти и более метиленовых групп CH_2 , обеспечивающих «тактическую» упорядоченность цепи и этим облегчающих ее укладку в полимерном кристалле.

В то же время, изучение конформационных свойств молекул алифатических полиамидов (найлон 6 и найлон 66) в разбавленных растворах показало (¹, ²), что в отсутствие межмолекулярных взаимодействий они являются типичными гибкоцепными полимерами, подобными, например, полиэтилену. Это представляется вполне естественным, поскольку более $\frac{4}{5}$ молекулы найлона 6 составляет полиметиленовая цепь, высокая гибкость которой (как и у других карбоцепных полимеров) обеспечивается значительной свободой внутримолекулярных вращений вокруг связей $\text{C}-\text{C}$.

Ситуация существенно меняется, когда в алифатическом полиамиде амидные группы предельно сближены по цепи, что имеет место в полиалкилизотиоцианатах (найлон 1), где молекула целиком состоит из амидных групп, включенных в молекулярную цепь одна за другой в последовательности $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$, т. е. «голова к хвосту». Поскольку в амидной группе вращение вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ (вследствие квазисопряженного характера этой связи) весьма сильно заторможено (³), для молекул найлона 1 характерна весьма большая жесткость как равновесная, так и кинетическая (⁴⁻⁶).

В ароматических полиамидах амидные группы разделены по цепи фенильными циклами, в результате чего в цепи появляются связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ал}}$ и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$, вокруг которых возможно вращение. Поэтому в принципе можно ожидать, что равновесная гибкость молекулярных цепей ароматических полиамидов должна значительно превосходить гибкость цепей полиалкилизотиоцианатов. В действительности это было доказано экспериментально для полиметафениленизофталамида (ПМФИФА), растворы которого были исследованы методами молекулярной гидродинамики и оптики (⁷⁻⁹).

Однако применение тех же методов к растворам другого ароматического полиамида — полипарабензамида (ППБА) убедительно показало, что для молекул этого полимера характерна весьма большая равновесная жесткость (сравнимая с жесткостью найлона 1), и их конформация в растворе близка к конформации слабо изогнутого стержня (^{10, 11}).

Чтобы проанализировать причины столь специфических конформационных свойств ППБА, рассмотрим возможную химическую структуру его молекулярной цепи, представленную на рис. 1. В соответствии с большой

жесткостью амидной группы все пять связей, входящих в нее, можно считать компланарными. При этом в принципе возможны две ее конфигурации в смысле расположения двух соседних фенильных циклов — цис и транс (рис. 1). В обоих случаях

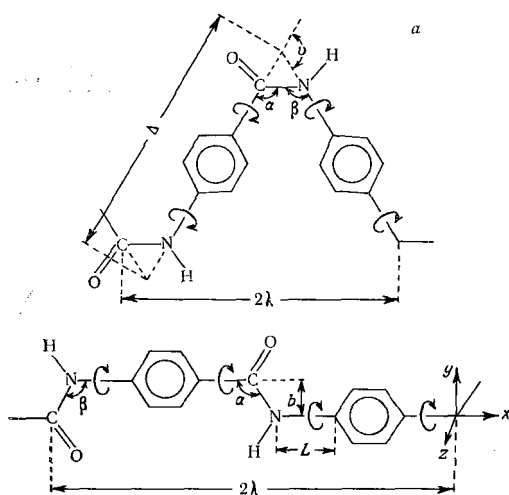


Рис. 1. Возможная структура молекулярной цепи ПБА. а — цис-форма амидной группы (вверху), б — транс-форма амидной группы (внизу)

при атомах С и N амидной группы (на рис. 1а принято $\alpha = \beta$). В этом случае для достаточно длинной цепи при полной свободе вращения ⁽¹²⁾

$$S_f = (1 + \cos \vartheta) / [(1 - \cos \vartheta) \cdot \cos^2(\vartheta/2)]. \quad (1)$$

Для цепи ПБА в конформации рис. 1а, полагая приближенно $\alpha = \beta = 120^\circ$, используя (1) и учитывая значение $\sigma^2 = 2,5$, получим $S = 2,5S_f = 3,3$. Столь малая величина S резко противоречит экспериментальным данным, приводящим к значению $S = 320$ для ПБА в серной кислоте ⁽¹⁴⁾. Это значит, что цис-конфигурация амидной группы, представленная на рис. 1а, не соответствует действительной структуре цепи ПБА и должна быть исключена из рассмотрения. Нестабильность этой формы, вероятно, вызвана сильным стерическим взаимодействием соседних фенильных циклов цепи.

При транс-конформации амидной группы, которую следует принять единственно возможной для молекулярной цепи ПБА, конформация последней существенно зависит от того, в какой мере валентные углы α и β при углероде и азоте амидной группы можно считать равными. Если принять $\alpha = \beta$, то, как непосредственно видно из рис. 1б, независимо от степени заторможенности вращения вокруг осей $N-C_{ap}-C_{ap}-C_{al}$, направления этих осей во всех мономерных звеньях цепи совпадают, в результате чего молекулярная цепь ПБА имеет конформацию «коленчатого вала» (или «кривошипа»), в котором все оси вращения взаимно параллельны, хотя и не лежат на одной прямой.

Геометрические размеры такой молекулы в направлении осей вращения растут пропорционально молекулярному весу, как в случае идеально жесткой палочкообразной модели. Если принять длины всех связей, входящих в цепь, равными l ($\approx 1,4 \text{ \AA}$), то при $\alpha = \beta = 120^\circ$ длина молекулы $L = 4,5lK$, где K — степень полимеризации, а $4,5l = \lambda$ — проекция мономерного звена на направление цепи (ось x на рис. 1б). Поперечные размеры «коленчатого вала» характеризуются в плоскости yz расстояниями $r = (y^2 + z^2)^{1/2}$ его участков от оси симметрии молекулы x , совмещенной с осью вращения мономерного звена в середине цепи (звено $K/2$). При свободном вращении звеньев и при достаточно большой длине цепи сред-

В случае цис-конфигурации амидной группы (рис. 1а) молекула ПБА моделируется цепью прямолинейных отрезков длиной Δ , вращающихся около своих соседей под углом $\vartheta = 2\pi - (\alpha + \beta)$, где α и β — валентные углы в цепи при атомах С и N амидной группы (на рис. 1а принято $\alpha = \beta$). В этом случае для достаточно длинной цепи при полной свободе вращения ⁽¹²⁾

В случае цис-конфигурации амидной группы (рис. 1а) молекула ПБА моделируется цепью прямолинейных отрезков длиной Δ , вращающихся около своих соседей под углом $\vartheta = 2\pi - (\alpha + \beta)$, где α и β — валентные углы в цепи

ние квадраты расстояний от оси x для наиболее удаленных звеньев (по двум краям цепи) равны $\overline{r^2} = Kb^2/2$, где $b = l \cdot \cos 30^\circ$ — проекция С—N-связи на плоскость yz . Если учесть фактор заторможенности, то получим $\overline{r^2} = \sigma^2 b^2 K/2$ и соответственно $(\overline{r^2})^{1/2} = lK^{1/2}$, т. е. поперечные размеры молекулы пропорциональны корню квадратному из степени полимеризации. Степень асимметрии рассматриваемой модели можно характеризовать отношением $p = L/(\overline{r^2})^{1/2} = 4,5\sqrt{K}$, показывающим, что конформация молекулы не соответствует гомологическому ряду палочек с постоянным диаметром, поскольку в последнем p растет пропорционально K . Однако при значениях $K \geq 50$ (использованных в эксперименте (¹⁰⁻¹¹)) $p > 30$, что вполне оправдывает моделирование гидродинамических свойств молекул ППБА прямым тонким стержнем в явлении двойного лучепреломления в потоке (¹¹).

Что касается оптических свойств цепи, изображенной на рис. 1б, то независимо от заторможенности внутреннего вращения они соответствуют системе с внутримолекулярным предельно высоким ориентационно-осевым порядком, при котором разность двух главных поляризуемостей молекулы равна $\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_x - (\gamma_y + \gamma_z)/2 = K \cdot \Delta a$, т. е. пропорциональна степени полимеризации (Δa — средняя анизотропия мономерного звена в осях x, y, z). Именно конформацией цепи подобной «коленчатому валу», объясняются уникальные магнитооптические и динамооптические свойства молекул ППБА (^{10, 11}).

В то же время опыт показывает, что в исследованном интервале молекулярных весов с ростом степени полимеризации наблюдается незначительное, но вполне измеримое отклонение $\gamma_1 - \gamma_2$ от пропорциональности K (¹¹).

Этот факт может быть объяснен небольшим отличием конфигурации амидной группы от изображенной на рис. 1б за счет ее деформаций в процессе теплового движения цепи и за счет неравенства ее валентных углов α и β . Первый источник гибкости молекулярной цепи имеет место в молекулах полибутилизотиоцианата и приводит к числу мономерных звеньев в сегменте Куна $S_1 = 500$ (^{4, 5}), что превосходит экспериментальное значение $S = 320$, полученное для ППБА (¹¹). Различие в значениях S_1 и S можно отнести за счет второго механизма гибкости, действующего в цепях ППБА и вызванного неравенством углов α и β . Действительно, это неравенство приводит к появлению конечного угла $\Delta\theta = \beta - \alpha$ между соседними связями вращения цепи, что влечет за собой ее искривление и требует описания ее конформации в терминах персистентной модели (¹). Согласно последней,

$$\cos \Delta\theta = \exp(-\lambda/a_f) = \exp(-2/S_f) = 1 - 2/S_f + \dots, \quad (2)$$

где a_f и S_f — персистентная длина и число мономерных звеньев в сегменте Куна для персистентной модели при полной свободе вращения. Полагая, что два рассматриваемых механизма гибкости в молекулах ППБА аддитивны, находим число S_2 , определяемое конечностью угла $\Delta\theta$ из соотношения $1/S = 1/S_1 + 1/S_2$, которое приводит к значению $S_2 = 900$. Подставляя в формулу (2) $S_f = S_2/\sigma^2 = 360$, находим $\beta - \alpha = 6^\circ$. Эта величина согласуется с пределами возможных значений $\Delta\theta = 6-12^\circ$ по данным (¹⁴). Таким образом, экспериментально определенная равновесная гибкость молекул ППБА может быть количественно объяснена в рамках рассмотренной молекулярной структуры.

Необходимо подчеркнуть, что низкое значение параметра σ^2 получено по экспериментальным данным (⁷), характеризующим равновесную конформацию и жесткость молекулярной цепи. Поэтому оно может означать как малую высоту потенциальных барьеров, препятствующих свободному вращению (кинетическая гибкость), так и симметричное распределение высоких барьеров по азимутам вращения (высокая кинетическая жест-

кость). Решение вопроса о том, какой из двух указанных механизмов характерен для молекул ППБА, следует искать, изучая кинетические свойства этих молекул в разбавленных растворах.

Конформация «коленчатого вала», вероятно, характерна и для других ароматических полиамидов, содержащих фенильные циклы в цепи в 1,4-положении, например, таких как полипарафенилентерефталамид или полипараамидгидразид. Поэтому можно ожидать аналогий в гидродинамических и оптических свойствах их растворов со свойствами растворов ППБА, хотя дипольные свойства молекул различных параароматических полиамидов могут быть существенно различными. Для всех этих молекул существенно регулярно-последовательное чередование связей с относительно свободным вращением и связей с зафиксированной компланарной трансструктурой. Именно этими особенностями их структуры, а не гипотетическим взаимодействием соседних фенильных циклов ⁽¹⁵⁾ объясняются уникальные физические свойства молекул параароматических полиамидов, равно как и свойства сверхвысокопрочных волокон на их основе.

Аналогичная ситуация хорошо известна в области термотропных жидких кристаллов — нормальные алифатические кислоты даже с длинной алкильной цепью не нематогенны, тогда как в алифатических диеновых кислотах легко осуществима устойчивая нематическая мезофаза ⁽¹⁶⁾.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
13 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. Saunders, J. Polym. Sci., A2, 3765 (1964); A3, 1221 (1965). ² П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, М., «Мир», 1971. ³ Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947. ⁴ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др., Высокомолек. соед., т. A10, 2132 (1968). ⁵ В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., т. A16, 944 (1974). ⁶ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, ДАН, т. 224, 112 (1975). ⁷ В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, ДАН, т. 224, 1365 (1975). ⁸ И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., т. A13, 1707 (1971). ⁹ М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко и др., Высокомолек. соед., т. A18, № 3 (1976). ¹⁰ В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев и др., ДАН, т. 224, 398 (1975). ¹¹ В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев и др., ДАН, т. 224, 1126 (1975). ¹² В. Н. Цветков, В. И. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964. ¹³ G. Porod, Monatsh. Chem., v. 80, 251 (1949). ¹⁴ U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, J. Polym. Sci., A2, v. 7, 515 (1969). ¹⁵ З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, М., «Химия», т. 2, 1974, стр. 332. ¹⁶ W. Maieru, K. Markau, Zs. phys. Chem., B, 28, 190 (1961).