

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 9

1975

УДК 541.64 : 539.199

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБКОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕПЕЙ

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

Полузэмпирическим квантовохимическим методом ЕНТ исследованы условия внутреннего вращения около шарнирных групп O, CH₂, CO, S, CONH и COO, соединяющих два фенильных кольца. Показано, что полиимидные цепи, включающие шарнирные сочленения O, CH₂, CO и S, являются гибкими, так как внутреннее вращение в этих цепях практически свободно. Исследование сочленений типа CONH и COO показало, что более выгодной является транс-конфигурация рассмотренных групп. Это должно способствовать образованию вытянутых палочкообразных цепей. Обсуждается относительное влияние внутри- и межмолекулярного взаимодействия на физические свойства блочных полиимидов рассматриваемого типа.

Включение в ароматические ядра полиимидов шарнирных групп, допускающих возможность взаимного вращения соседних жестких элементов цепи, заметно влияет на физические свойства полиимидов и обычно приводит к снижению температуры размягчения (т. размягч.), уменьшению прочности, измепению эластичности и т. д. [1, 2]. Для анализа возможной зависимости свойств блочного полимера от гибкости отдельных цепей мы теоретически исследовали условия внутреннего вращения в шарнирах, для чего, как видно из рис. 1, достаточно рассмотреть внутреннее вращение в соединениях PhXPh (где X – шарнирная группа). Ранее, исследуя PhOPh и PhSPh различными квантовохимическими и классическими методами, мы показали [3], что у сочленений с шарнирами –O– и –S– существует большая свобода внутреннего вращения. В настоящей работе мы рассмотрим соединения типа PhXPh с шарнирами CH₂, CO, CONH, COO, проведем оценку гибкости полиимидных цепей, содержащих различные шарнирные группы, и обсудим относительное влияние внутри- и межмолекулярного взаимодействий на физические свойства блочных полиимидов рассматриваемого типа.

Для расчета конформационной энергии мы используем приближенный квантовохимический метод ЕНТ [4], пригодность которого для конформационного анализа данного класса соединений была показана ранее [3].

Внутреннее вращение и гибкость цепей с шарнирами O, CH₂, CO, S. Конформационная энергия $E(\varphi, \psi)$ соединений PhXPh (где X=O, CH₂, CO, S) зависит от углов φ и ψ (рис. 2, a) поворота фенильных ядер относительно плоскости C_{Ph}–X–C_{Ph}. В расчетах учитывали симметрию Ph–X–Ph, и это позволило ограничиться значениями углов $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$ и $0 \leq \psi \leq 90^\circ$ (подробно см. [3]). Вычисления выполнялись с интервалом 30° для обоих углов φ и ψ . Длины связей и валентные углы фенильных ядер брали согласно [5], а использованные значения для связей X–C_{Ph} (l_s) см. в подписи к рис. 3.

Так как угол ξ способен деформироваться, то при получении потенциальных карт, описывающих зависимость конформационной энергии от

углов ϕ и ψ , мы провели усреднение по углу ξ в пределах известных для него экспериментальных значений по каждому из соединений. Существенное влияние усреднение по ξ имеет лишь для $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, где изменение ξ в пределах от 111 до 119° [6, 7] приводит к снижению максимума конформационной энергии на 2 ккал/моль . В случае $\text{Ph}-\text{CO}-\text{Ph}$ расчеты с $\xi=126$ и 131° дают практически идентичные результаты [6]. Для PhOPh и PhSPh оценки показали, что полученные потенциальные карты мало зависят от изменений угла ξ в пределах известных экспериментальных значений [3].

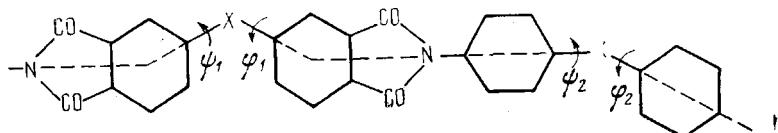


Рис. 1. Схематическое изображение участка полиимидной цепи, содержащей шарнирные группы X, вокруг которых возможны повороты на углы ϕ_1 , ψ_1 , ϕ_2 и ψ_2

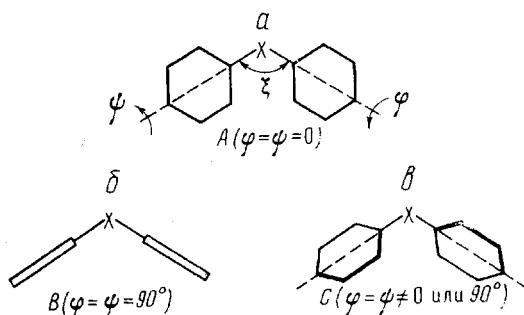


Рис. 2. Некоторые характерные конформации систем PhXPh ($X = \text{O}, \text{CH}_2, \text{CO}, \text{S}$)

Особенности внутреннего вращения рассматриваемых соединений легко выявляются из анализа потенциальных карт. Для удобства обсуждения на рис. 3 вместе с конформационными картами PhCH_2Ph и PhCOPh приводятся карты для PhOPh и PhSPh , заимствованные из [3]. Конформационная энергия систем PhXPh определяется двумя факторами: стерическими взаимодействиями фенильных групп, которые препятствуют реализации плоской конформации А (рис. 2, а), и торсионными взаимодействиями вокруг связи $\text{X}-\text{C}_{\text{Ph}}$, минимальными в плоской конформации А. Положения минимумов на конформационных картах зависят от соотношения стерических и торсионных взаимодействий. В PhCH_2Ph , где торсионный барьер мал [8], вандерваальсовое притяжение стабилизирует конформацию Б (рис. 2, б), в тех же соединениях, где торсионный барьер увеличивается за счет взаимодействия π -электронов бензольного кольца с π -электронами (PhCOPh) или неподеленными парами электронов шарниров (PhOPh и PhSPh), конформация Б становится невыгодной и реализуется пропеллерная конформация (рис. 2, в) при $\varphi = \psi \approx 30-40^\circ$.

Как следует из рис. 3, для всех рассматриваемых соединений значительная часть конформационного пространства лежит внутри контура 1 ккал/моль , что означает сравнительно незначительную заторможенность внутреннего вращения. Количественно потенциальные карты можно охарактеризовать значениями конформационных термодинамических функций

ций: свободной энергией F , энергией E и энтропией S , согласно соотношениям

$$\left. \begin{aligned} F &= -kT \ln Z; \quad E = \sum_{\varphi, \psi} -E(\varphi, \psi) \exp[-E(\varphi, \psi)/kT]/Z \\ S &= (E - F)/T, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $Z = \sum_{\varphi, \psi} \exp[-E(\varphi, \psi)/kT]$. Отметим, что вычисленные значения Z, F и S зависят от выбранных интервалов значений углов φ и ψ .

Другой характеристикой конформационных карт является высота барьеров между областями низкой энергии. В случае PhOPh и PhCH₂Ph

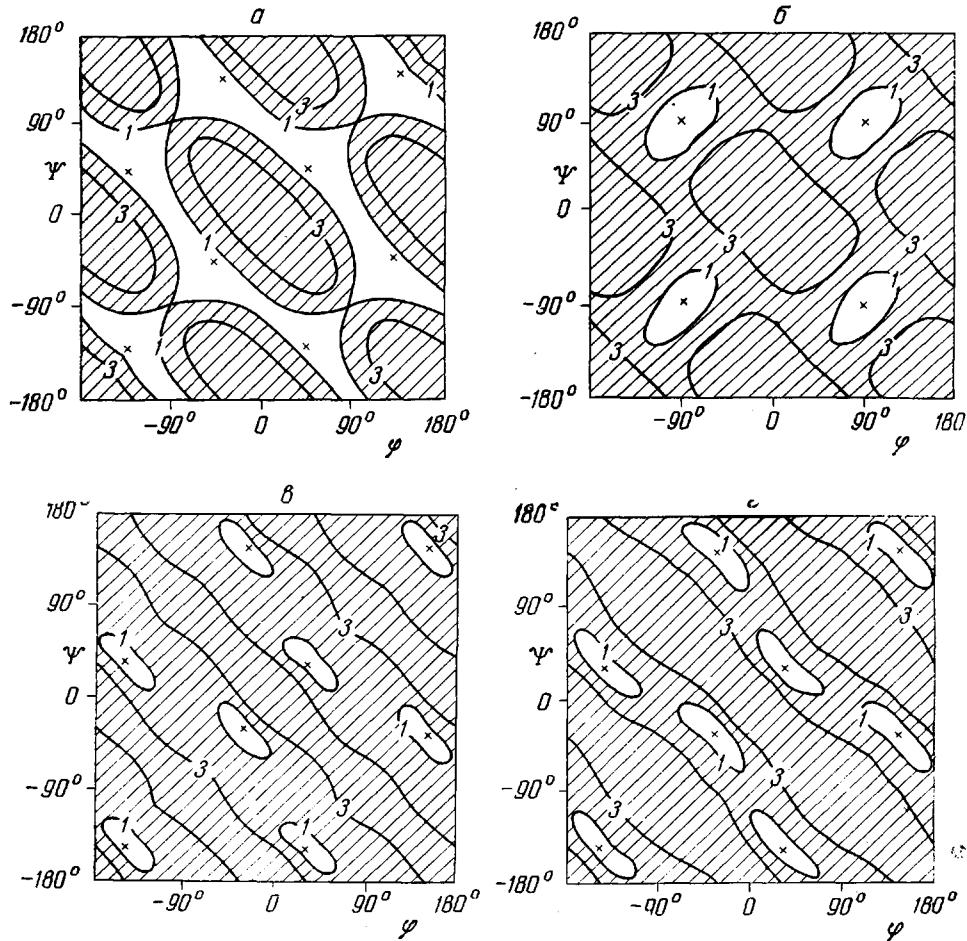


Рис. 3. Потенциальные карты:

a — PhOPh ($l_z = 1,36 \text{ \AA}$ [5]); *б* — PhCH₂Ph ($l_z = 1,53 \text{ \AA}$ [7]); *в* — PhCOPh ($l_z = 1,49 \text{ \AA}$ [6]); *г* — PhSPh ($l_z = 1,74 \text{ \AA}$ [3]). Крестик — минимум энергии, цифры у кривых — значения энергий (ккал/моль), отсчитываемые от минимума

переход между любыми разрешенными областями совершается через барьер, не превышающий 1–2 ккал/моль. Такие потенциальные карты мы условно назовем «односвязными». Потенциальные карты для PhSPh и PhCOPh можно считать «дву связными», так как для них существуют две группы разрешенных областей: внутри каждой из групп переход между разрешенными областями совершается через барьеры, меньшие чем 2 ккал/моль; переход же между разрешенными областями разных групп требует преодоления гораздо более высоких энергетических барьеров.

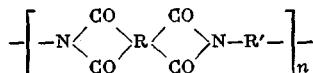
Таблица 1

Конформационные и топологические характеристики потенциальных карт

Соединение	Топология	Z	E, ккал/моль	F, ккал/моль	TS, ккал/моль	$\tau \cdot 10^{-12}$, сек ⁻¹
PhOPh	Односвязная	23,6	0,49	-1,90	2,39	2,2
PhCH ₂ Ph		10,1	0,69	-1,39	2,08	4,6
PhCOPh	Двусвязная	19,6	0,56	-1,78	2,34	12
PhSPh		10,5	0,70	-1,41	2,11	10

Таблица 2

Температура размягчения некоторых полиимидов



Полимер, №	R	R'	T _{размягч.} , °C
I			340 [9]
II			290 [10]
III			275 [10, 11]
IV			380 [9]
V			330 [9]

В табл. 1 помимо характеристик потенциальных карт приведены экспериментальные значения времен диэлектрической релаксации τ исследуемых модельных соединений [6], которые характеризуют свободу их внутреннего вращения. Из таблицы следует, что, как и следовало ожидать, свобода вращения зависит скорее от топологических особенностей карт, т. е. высот барьеров, а не от их конформационных характеристик (размеров разрешенных областей). Наименьшие времена релаксации наблюдаются для PhOPh и PhCH₂Ph, конформационные карты которых односвязны. Для PhCOPh и PhSPh, несмотря на близость их термодинамических характеристик соответствующим значениям для PhOPh и PhCH₂Ph, время релаксации заметно увеличено, что коррелирует с двусвязностью их конформационных карт.

Как видно из рис. 1, вращения вокруг связей, примыкающих к разным шарнирам, независимы. Кроме того, для всех карт характерна высокая симметрия разрешенных областей. Совокупность этих фактов позволяет сделать вывод, что внутреннее вращение в полиимидных цепях с шарнирными группами практически свободно. Из-за плохой растворимости полиимидов экспериментальную проверку этого вывода легче выполнить для полиамидокислот, сходных по условиям внутреннего вращения. Примером полиамидокислот с гибким соединением PhOPh является поли-(4,4'-окси-

дифенилен) пирромеллитамидокислота (ПАК ПМ). Условия синтеза допускают в этой амидокислоте как *пара*-, так и *мета*-присоединение амидных связей главной цепи. Проведенный нами расчет невозмущенных размеров цепи при свободном вращении около связей O—C_{Ph} и *транс*-конформации амидных групп дал $\bar{h}^2/M = 2,4$, если амидные группы находятся в *пара*-положении, и $\bar{h}^2/M = 1,1$ — для *мета*-положения (h — расстояние между концами цепи, M — молекулярная масса). Второе значение близко к экспериментальному ($\bar{h}^2/M = 0,80 \pm 0,02$), полученному по характеристической вязкости в θ -точке. Малое экспериментальное значение \bar{h}^2/M позволяет сделать следующие выводы о структуре цепи ПАК ПМ: 1) вращение вокруг связей O—C_{Ph} свободно; 2) амидные группы, по крайней мере преимущественно, присоединяются к фенильному циклу в *мета*-положении; 3) возможно небольшое содержание *цикло*-конформаций амидных связей, что приводит к дополнительному уменьшению значения \bar{h}^2/M и объясняет отличие экспериментальной величины от рассчитанной.

Хотя включение в полиимидные цепи гибких шарнирных групп превращает жесткие палочкообразные цепи в гибкие, высокая термостойкость соответствующих полимеров, как видно из табл. 2, не утрачивается. Это подтверждает существующее мнение о преобладающей роли в полиимидах межмолекулярных взаимодействий по сравнению с внутримолекулярными [2]. В табл. 2 приведена зависимость т. размягч. от вида и места включения шарниров. Различие в значении т. размягч. для полиимидов II и III соответствует несколько большей гибкости шарнира O по сравнению с CO. Наиболее заметно на понижение т. размягч. влияет включение шарнира в диангидридную часть (полимеры I, IV и V), что можно объяснить следующим образом. При наличии шарнира только в диаминной части вращения около шарнира не препятствуют образованию у макромолекулы структуры плоского зигзага. Действительно, как видно из рис. 1, при повороте фенильных групп на углы φ_2 и φ_2 остав макромолекулы может сохранять плоскую конформацию. Так как бесшарнирные цепи, как правило, плоские, то полиимидные цепи с шарнирами только в диаминной части по упаковке в блоке, а следовательно, и по характеру межмолекулярных взаимодействий приближаются к бесшарнирным цепям, обладающим наибольшими т. размягч. С другой стороны, включение шарнира в диангидридную часть немедленно приводит, как видно из рис. 1, к нарушению плоской структуры цепи. По этой причине упаковка полиимидных цепей с шарнирами в диангидридной части должна существенно отличаться от упаковки бесшарнирных цепей, что и сказывается на температуре размягчения.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые изменения физических свойств полиимидов при включении в остав макромолекул гибких сочленений обусловлены главным образом различием упаковки и межмолекулярного взаимодействия полиимидных цепей с шарнирами и без шарниров. Высокая гибкость, характерная для цепей с шарнирами, непосредственно мало влияет на т. размягч. блочных полимеров. К такому же выводу пришел Тонелли, исследуя гибкость замещенных полифениленоксидов [12].

Внутреннее вращение и конформации цепей с шарнирами CONH и COO. Как видно из рис. 4, в шарниры CONH и COO входят три связи остава макромолекул. Однако внутреннее вращение в PhCONHPh и PhCOOPh может осуществляться только вокруг связей, примыкающих к

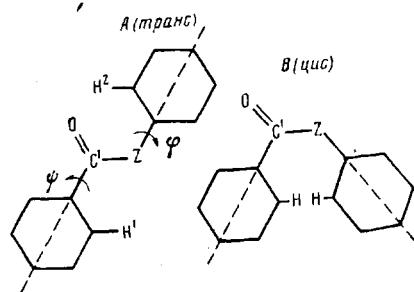


Рис. 4. *Транс*- и *цикло*-конфигурации сочленения PhCOZPh (Z=NH или O)

фенильным циклам, так как и амидная и сложноэфирная группы практически всегда остаются плоскими [13]. Такие условия внутреннего вращения приводят к возможности реализации в PhCONHPh и PhCOOPh *транс*- и *цис*-конформации (рис. 4). Конформация цепи существенно зависит от конформации шарнирного сочленения: преобладание *транс*-конформации способствует образованию вытянутой макромолекулы, а преобладание *цис*-конформации — образованию свернутой. Выполненный нами расчет методом ЕНТ свидетельствует, что для PhCONHPh и PhCOOPh более выгодной является *транс*-конформация. Сравнение энергий $E(\phi, \psi)$ для наиболее выгодных конформаций *транс*- и *цис*-конформаций обоих соединений показывает, что энергия стабилизации *транс*-конформации относительно *цис*-формы равна 5,2 и 7,4 ккал/моль для PhCONHPh и PhCOOPh соответственно. Таким образом, у макромолекул, состоящих из жестких элементов, разделенных сочленениями PhCONHPh и PhCOOPh в *пара*-положении, должна наблюдаться тенденция к образованию палочкообразных структур. Экспериментальным подтверждением этого предположения может служить образование в растворе *n*-бензамида упорядоченной системы типа жидкого кристалла [14].

При включении сочленений PhCONHPh и PhCOOPh в цепь в *пара*-положении вращение фенильных ядер вокруг связей C'-C_{Ph} и Z-C_{Ph} не меняет конформацию остова. Однако особенности внутреннего вращения фенильных ядер могут проявиться в межмолекулярном взаимодействии. Межмолекулярное взаимодействие цепей с ароматическими ядрами в осте во многом зависит от взаимной ориентации ароматических ядер соседних цепей [15]. Если заторможенность вращения фенильных групп невелика, то они легко могут повернуться в положение, наиболее благоприятное для энергетически выгодной укладки соседних цепей. Обычно вращения вокруг связей, разделенных одной или более связями, оказываются независимыми [16], т. е.

$$E(\phi, \psi) = E_1(\phi) + E_2(\psi). \quad (2)$$

Однако в рассматриваемых соединениях существует возможность сопряжения между π-электронами фенильных циклов через амидную или сложноэфирную группу, и повороты на углы φ и ψ взаимосвязаны. Сопряжение максимально для конформаций, в которых обе фенильные группы лежат в плоскости амидной или сложноэфирной группы. В *цис*-конформации (рис. 4, В) фенильные циклы из-за стерических препятствий не могут находиться в одной плоскости с амидной или сложноэфирной группой, и эффект сопряжения может проявиться лишь в *транс*-конформации. Методом ЕНТ исследована зависимость конформационной энергии *транс*-PhCONHPh при одновременном изменении углов φ и ψ в интервалах $0 \leq \phi \leq 90^\circ$ и $0 \leq \psi \leq 90^\circ$. Для расчета длины связей и валентные углы были выбраны согласно [17, 18]. Если считать, что $E_1(\phi) = E(\phi, \psi)$ при $\psi = 30^\circ$

Таблица 3

Вычисленные значения конформационной энергии $E(\phi, \psi)$ в *транс*-PhCONHPh для различных значений φ и ψ₁
(ккал/моль относительно наименьшего значения)

φ	$E(\phi, \psi)$ (ккал/моль) при значениях ψ ₁ , угл. град			
	0	30	60	90
0	2,9	1,4	2,5	3,7
30°	1,5	0	1,1	2,4
60°	2,1	0,6	1,6	3,1
90°	3,0	1,5	2,6	3,9

и $E_2(\psi) = E(\phi, \psi)$ при $\phi=30^\circ$, то, как следует из табл. 3, соотношение (2) выполняется для *транс*-PhCONHPh с точностью до $\pm 0,1$ ккал/моль, и вращения вокруг связей C'—C_{Ph} и N—C_{Ph} независимы.

Равновесные положения фенильных циклов в *транс*-PhCONHPh определяются двумя факторами. Сопряжение между амидной группой и фенильными циклами стремится сохранить плоскую конформацию, но этому препятствуют стерические отталкивания между O и H², H¹ и водородом амида (рис. 4, A). В результате равновесной конформации соответствуют углы ϕ и ψ , близкие к 30° , что достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным для CH₃CONHPh [17] и PhCONH₂ [18] — 38 и 26° соответственно. Из табл. 3 следует, что фенильные циклы сравнительно легко могут проворачиваться около связей N—C_{Ph} и C'—C_{Ph}, так как максимальные барьеры достигают лишь 1,5 и 2,4 ккал/моль соответственно.

Расчет для *транс*-PhCOOPh показал, что и в этом случае сопряжение между циклами не проявляется. В данном соединении на конформацию оказывают влияние стерические взаимодействия только между атомами H² и O (рис. 4, A), и поэтому фенильный цикл, примыкающий к C', лежит в плоскости эфирной группы. Барьер внутреннего вращения для этого кольца оказался равным 3,7 ккал/моль. Второе же кольцо повернуто на угол $\psi \approx 75^\circ$ из плоскости эфирной группы. Увеличение равновесного угла ψ в PhCOOPh по сравнению с PhCONHPh связано с тем, что валентный угол $\angle C'OC_{Ph} = 117^\circ$ [19], а $\angle C'NC_{Ph} = 129^\circ$ [17], и поэтому стericеское взаимодействие H² и O в PhCOOPh больше, чем в PhCONHPh. Плоская конформация в PhCOOPh требует значительно больших энергетических затрат, чем в PhCONHPh (соответственно 22,7 и 2,9 ккал/моль).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимииды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 107.
2. А. П. Рудаков, М. И. Башкиров, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., A12, 641, 1970.
3. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, Н. С. Милевская, Высокомолек. соед., A16, 2438, 1974.
4. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
5. J. Boon, E. P. Magre, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.
6. F. K. Fong, J. Chem. Phys., 40, 132, 1964.
7. E. J. W. Whittaker, Acta Crystallogr., 6, 714, 1953.
8. J. F. Yan, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 49, 2713, 1968.
9. J. K. Gilman, K. D. Hilllock, S. J. Stadnicki, Polymer Preprints, 13, 221, 1972.
10. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
11. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, под ред. М. М. Котона, «Наука», 1970, стр. 94.
12. A. E. Tonelli, Macromolecules, 6, 503, 1973.
13. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 199.
14. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. Б. Грибанов, С. П. Папков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед. B15, 645, 1973.
15. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 50.
16. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 268.
17. C. J. Brown, D. E. Corbridge, Acta Crystallogr., 7, 711, 1954.
18. B. R. Penfold, J. C. White, Acta Crystallogr., 12, 130, 1959.
19. I. L. Karle, H. Hauptman, J. Karle, A. B. Wing, Acta Crystallogr., 11, 257, 1958.