

УДК 541.64:539.199

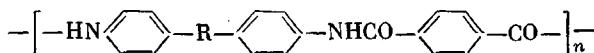
## О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЯХ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ И ПОЛИИМИДАХ

*Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, Е. П. Краснов*

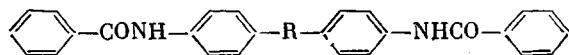
Методом ЯМР изучено поведение в диапазоне 77—700° К ряда ароматических полиамидов и полиимидов, а также низкомолекулярных соединений, моделирующих фрагменты полимерных цепей. При предположении о том, что основным видом молекулярного движения в этих системах являются крутильные колебания плоскостных группировок и звеньев, рассмотрены конкретные особенности данного вида движения и их влияние на термофизические свойства исследованных полимеров. Важная роль отведена явлениям ограничения интенсивности молекулярных движений за счет межмолекулярного взаимодействия в слоях параллельно расположенных плоскостных группировок.

Анализ характера молекулярных движений и релаксационных переходов для полимеров ароматического строения является одной из важнейших проблем, ибо позволяет рассмотреть физические аспекты поведения этих уникальных полимеров при различных воздействиях.

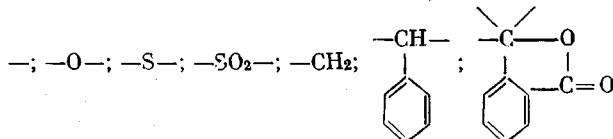
В настоящей работе представлены результаты исследований молекулярных движений в ароматических полиамидах



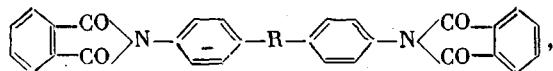
и в модельных *bis*-N,N'-бензамидах



В обоих случаях R:



Были исследованы также поли-(4,4-дифениленоксид) пиромеллитимид и модельные *bis*-N,N'-фталымиды



где R: —; —O—.

Условия синтеза и подготовки образцов полимеров и модельных соединений описаны в работе [1]. Спектры ЯМР широких линий получали в интервале температур 77—700° К по методике [2]. Регулирование и поддержание температуры осуществляли с точностью  $\pm 2^\circ$ .

На рис. 1, а, б представлены зависимости второго момента линии поглощения ЯМР  $\Delta H_2^2$  для полиамидов и *bis*-N,N'-бензамидов, полученных на основе бензидина и 4,4'-диаминодифенилсульфида. Зависимости для пар

полиамид — амид, содержащих в дифениленовом фрагменте группы  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{SO}_2-$ , аналогичны приведенным, что свидетельствует об общности поведения всех этих объектов в исследованном интервале температур. На рис. 2 представлены зависимости  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для пары полииамид — модельный дииамид, которые в общих чертах идентичны приведенным на рис. 1, а, б.

В полученных результатах следует отметить ряд важных фактов:  
 1) значения  $\Delta H_2^2$  при  $77^\circ\text{K}$  практически одинаковы для соответствующих

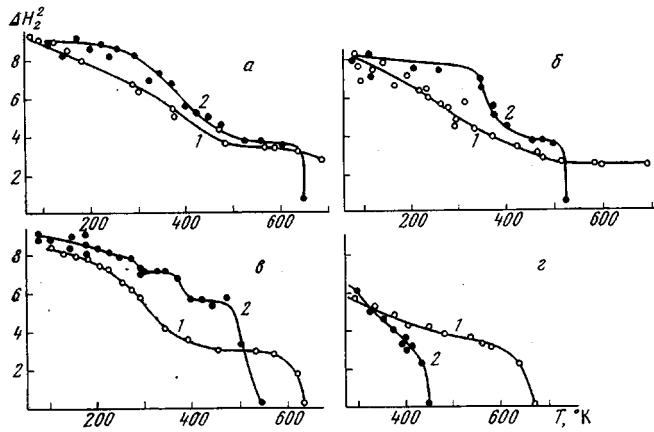


Рис. 1. Зависимость вторых моментов от температуры для различных пар полиамид (1) — модельный бис- $\text{N},\text{N}'$ -бензамиид (2), полученных на основе бензидина (а); 4,4'-диаминодифенилсульфида (б); 4,4'-диаминотрифенилметана (в) и анилинфталеина (г)

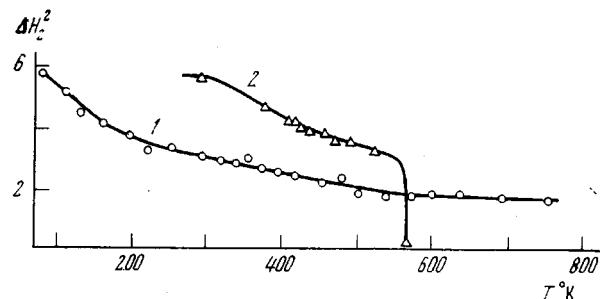


Рис. 2. Зависимость вторых моментов от температуры для поли-(4,4'-дифениленоксид) пиромеллитимида (1) и бис- $\text{N},\text{N}'$ -дифениленоксидфталимида (2)

пар полимер — модельное соединение; 2) с ростом температуры  $\Delta H_2^2$  для полимерных систем понижается плавно, тогда как для модельных четко фиксируется переходная область задолго до  $T_{\text{пл}}$ , в которой  $\Delta H_2^2$  падает на 3—5  $\text{e}^2$ ; 3) выше переходной области значения  $\Delta H_2^2$  для модельных систем опять становятся примерно равными  $\Delta H_2^2$  для соответствующих полимеров; 4) для полииамидов с «шарнирными» группами в области  $T_c$ , фиксируемой по ДТА или по термомеханическим данным [3], не наблюдается аномального понижения  $\Delta H_2^2$ , что обычно характерно для области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Первый из отмеченных фактов свидетельствует о том, что плотность упаковки и принципы структурной организации для полимерных и модельных систем близки для соответствующих пар. Сопоставление рентген-

дифрактограмм (рис. 3) для пары полiamид — амид, полученных на основе бензидина, подтверждает высказанное положение.

Интерпретация остальных трех фактов требует рассмотрения характера молекулярных движений, ответственных за понижение  $\Delta H_2^2$ . Такие виды молекулярных движений, как изотропное вращение, вращение вокруг связи  $C_2$ , ориентационные перескоки в жестких системах связанных циклов вряд ли возможны. Скорее всего следует предполагать заторможенное вращение или крутильные колебания фениленовых звеньев, что и было сделано в ряд-

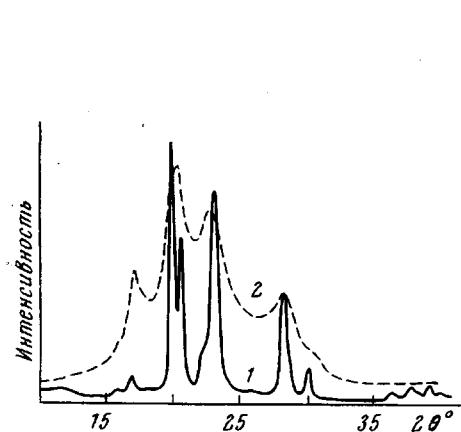


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы бис-N,N'-дифениленбензамида (1) и поли-(4,4'-дифенилен)терефталамида (2)

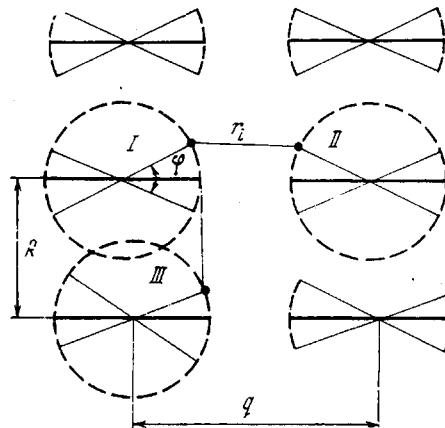


Рис. 4. Модель крутильных колебаний плоскостных группировок в идеализированной ячейке

де работ [2–4]. Принимая за основу существование крутильных колебаний, рассмотрим, какими особенностями обладает этот тип молекулярного движения при реализации в полимерах ароматического строения.

Как известно, второй момент  $\Delta H_2^2$  слагается из внутримолекулярного ( $\Delta H_2^2$ )<sub>внутр</sub> и межмолекулярного ( $\Delta H_2^2$ )<sub>меж</sub> вкладов. Расчет значений  $\Delta H_2^2$  для жесткой решетки проводили по формуле Ван-Флека [5]. При рассмотрении независимого движения двух ядер ориентационный член заменялся на усредненную за счет движения величину по формулам, предложенным Эндрю [6]. Для случая непрерывного изменения радиус-вектора, соединяющего движущиеся ядра, суммирование заменялось интегрированием.

Расчет ( $\Delta H_2^2$ )<sub>внутр</sub> для N,N'-бензамида и тем самым для фрагмента цепи полидифенилтерефталамида при использовании стандартных значений валентных углов и длин связей [7] дает для случая компланарности фениленовых звеньев и амидных групп величину порядка  $(5,0 \pm 0,1) \text{ э}^2$ . Причем обнаруживается сильная зависимость ( $\Delta H_2^2$ )<sub>внутр</sub> от угла поворота плоскости амидной группировки относительно плоскости фениленового кольца (на  $1,2 \text{ э}^2$  при повороте на  $90^\circ$ ). Из расчетов и экспериментальных данных [8] следует, что угол поворота должен лежать в пределах  $20\text{--}40^\circ$ , и это требование диктуется энергетикой упаковки и конформационного построения рассматриваемых систем. Тогда максимально допустимое значение ( $\Delta H_2^2$ )<sub>внутр</sub> должно составлять  $4,3 \pm 0,1 \text{ э}^2$ , а минимальное, соответствующее углу  $90^\circ$ ,  $2,7 \pm 0,1 \text{ э}^2$ . Следовательно, значения ( $\Delta H_2^2$ )<sub>меж</sub> лежат в пределах  $5,0\text{--}4,0 \text{ э}^2$ .

Расчет ( $\Delta H_2^2$ )<sub>внутр</sub> для фрагмента полиимидной цепи дает величину порядка  $(1,5\text{--}2,5) \text{ э}^2$  при слабой зависимости от угла поворота плоскости фениленового звена к плоскости имидного цикла. Учитывая данные рис. 2, следует, что ( $\Delta H_2^2$ )<sub>меж</sub> для имидных систем составляет  $4\text{--}5 \text{ э}^2$ , что совпадает с данными [9].

Анализ внутри- и межмолекулярного вклада во второй момент убедительно показывает, что экспериментально наблюдаемые изменения  $\Delta H_2^2$

никак не могут быть объяснены только за счет понижения  $(\Delta H_2^2)_{\text{внутр.}}$ . Роль межмолекулярных взаимодействий также велика.

На упрощенной модели (рис. 4), соответствующей параллельно-слоевой упаковке фениленовых звеньев и плоскостных гетероатомных и гетероциклических группировок [8], рассмотрим возможные изменения  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$  при наличии крутых колебаний с различной амплитудой.

В предложенной модели необходимо рассматривать изменение межъядерных расстояний и положений радиус-векторов для двух систем соседних звеньев I-II и I-III, где I, II, III и др.— осевые проекции плоскостных, в частности, фениленовых звеньев.

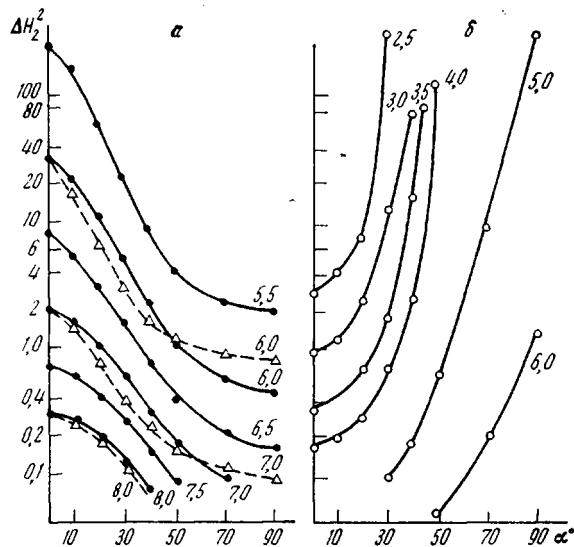


Рис. 5. Зависимость  $\Delta H_2^2$  от амплитуды колебаний для несинхронных (сплошные линии) и синхронных (пунктир) крутых колебаний для случая I-II (а) и для несинхронных крутых колебаний для случая I-III (б). Цифры у кривых — расстояние  $R$  и  $b$ , Å

Расчеты показали, что как синхронные, так и асинхронные крутые колебания звеньев в системе I-II понижают  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$ . Величина понижения зависит от амплитуды колебаний и от расстояния между осями звеньев I и II. Эти зависимости приведены на рис. 5, а и для случая несинхронных колебаний качественно согласуются с выводами работы [10].

Более сложная картина наблюдается при рассмотрении системы I-III. При асинхронных гармонических колебаниях происходит изменение как расстояния между движущимися ядрами, так и ориентации радиус-вектора. Изменения второго момента линии ЯМР в этом случае получены на основе формул [5], в которых для гармонических колебаний с амплитудой, равной  $\alpha$ , радиус-вектор  $r_i$  и азимутальный  $\varphi_i$  и полярный  $\theta$  углы имеют следующие выражения:

$$r_i = \{[R + P(\sin \varphi_i + \sin \varphi_2)]^2 + P^2(\cos \varphi_i - \cos \varphi_2)^2\}^{1/2}$$

$$\varphi_i = \arccos [(R + P(\sin \varphi_i + \sin \varphi_2)) r_i^{-1}],$$

где  $P$  — радиус движущейся единицы,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — азимуты движущихся ядер,  $R$  — расстояния между центрами движущихся единиц.

Результаты расчетов зависимостей  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$  от амплитуды колебаний и расстояния между параллельно расположенными звеньями (рис. 5, б)

показывают, что с увеличением амплитуды значения  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$  должны заметно возрасти, что, однако, не подтверждается экспериментом. Это указывает на невозможность рассогласования по фазе крутильных колебаний в системе I–III. К такому же выводу пришли авторы работы [11], изучавшие молекулярную подвижность в поли-2-фтор-5-метилстироле.

Если для системы I–III рассматривать лишь синхронные гармонические колебания, то в этом случае необходимо учитывать лишь ориентационные изменения  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$ , так как расстояния между ядрами остаются неизменными. Тогда на основании [12] легко установить, что для случая взаимных синхронных колебаний фениленовых звеньев должно наблюдаться снижение  $(\Delta H_2^2)_{\text{меж}}$  при увеличении амплитуды колебаний.

Таким образом, общее понижение  $\Delta H_2^2$  происходит как за счет внутримолекулярного, так и за счет межмолекулярного вкладов. Существенно, что для этого необходимо согласование фаз крутильных колебаний фениленовых колец, параллельно расположенных в слоях, тогда как для колебаний звеньев по цепи макромолекулы такого согласования не требуется. Установленная схема вполне приемлема с точки зрения общего анализа движений в жесткой решетке.

Точное определение величин каждой из составляющих, понижающих  $\Delta H_2^2$ , возможно только для систем с известной конформацией цепи и с известным взаимным расположением звеньев в решетке. Подобная информация по исследованным в настоящей работе объектам в литературе отсутствует. Поэтому проверка и уточнение высказанных предположений проводилась на поли-*n*-фенилентерефталамиде, конформация и решетка для которого известна [13], а в качестве модельного амида использовали динилид терефталевой кислоты (рис. 6).

Основными взаимодействиями в этих системах являются для внутримолекулярного вклада взаимодействие амидной группы и фенильного кольца, для межмолекулярного – взаимодействия фенильных колец по оси *b* кристаллической решетки и взаимодействие с центральным фенильным кольцом. Взаимодействие по оси *b* относится к типу I–II, а синхронизированное движение типа I–II осуществляется между фенильными кольцами центральной молекулы решетки и остальными молекулами. Вклад от синхронизированного движения типа I–III для колец по оси *a* кристаллической решетки незначителен ( $\sim 0,1 \text{ э}^2$  при амплитуде  $70^\circ$ ). Результаты расчета изменения внутри- и межмолекулярного вкладов для модельного амида показывают, что при увеличении амплитуды крутильных колебаний от 0 до  $30^\circ$  общая величина  $\Delta H_2^2$  уменьшается на  $5,9 \text{ э}^2$ .

Таким образом, для данной системы возможно объяснить изменения  $\Delta H_2^2$  за счет синхронных крутильных колебаний с амплитудой  $20–25^\circ$ .

Представленные результаты позволяют сделать следующие выводы о молекулярной подвижности в ароматических полиамидах, полииамидах и их модельных соединениях.

Основным видом молекулярного движения в этих системах являются крутильные колебания фениленовых и плоскостных гетерогруппировок. Строгая фиксация конфигураций и взаимного расположения звеньев в кристаллических решетках бис-*N,N'*-бензамидов и бис-*N,N'*-фталимидов приводит к тому, что для каждого соединения интенсификация крутильных колебаний происходит в локальных микрообъемах по единому закону. Не-

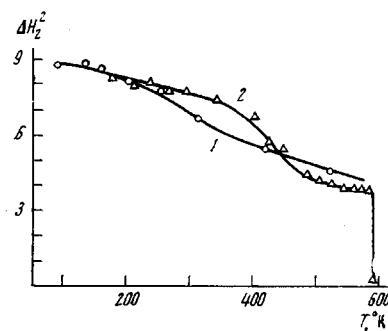


Рис. 6. Температурная зависимость второго момента для поли-*n*-фенилентерефталамида [20] (1) и динилида терефталевой кислоты (2)

линейная зависимость амплитуды крутильных колебаний от температур, сложный характер изменения различных вкладов в  $\Delta H_2^2$  в зависимости от амплитуды приводят к появлению переходной области, в которой задолго до плавления амидов и имидов наблюдается снижение  $H_2^2$  на 3–5 %. Факты интенсивной подвижности групп и звеньев в молекулярных кристаллах до  $T_{\text{пл}}$  хорошо известны [14]. Интерес представляет температурная область выше переходной, где вплоть до  $T_{\text{пл}}$   $\Delta H_2^2$  меняется очень слабо. В этом случае прекращение резкого снижения  $\Delta H_2^2=f(T)$  может быть объяснено явлениями ограничения амплитуды крутильных колебаний за счет возникновения эффектов межмолекулярного торможения. Этому вопросу посвящена специальная работа [8].

При ограничении амплитуды колебаний за счет межмолекулярного торможения их кинетическая энергия возрастает с повышением температуры [15] вплоть до момента, когда преодолеваются силы межмолекулярной когезии. Для амидов и имидов это связано с плавлением кристаллов и с возникновением свободного вращения звеньев. Тогда  $\Delta H_2^2$  резко падает (рис. 1, 2, 6).

Ароматические полиамиды и полииимида в кристаллических областях имеют более дефектную структуру, нежели их низкомолекулярные модели, а степень упорядоченности звеньев в аморфных областях вообще невысока. Это приводит к появлению участков, где степень ассоциации между соседними звеньями ниже, а межатомные расстояния больше среднестатистических по объему. В таких участках рост амплитуды колебаний в функции от температуры может происходить быстрее, чем в среднем по объему. Поэтому подвижность некоторых звеньев в полимерных системах при низких температурах выше, чем в соответствующих кристаллических моделях, а  $\Delta H_2^2$  меньше. Статистический характер в распределении межатомных расстояний, более высокая дефектность как бы «вырождают» в полимерных системах переходную область и делают зависимость  $\Delta H_2^2=f(T)$  более плавной. Однако крутильные колебания звеньев в полиамидах и полииимидах интенсифицируются подобно тому, как это происходит в модельных соединениях.

Уже отмечалось, что выше переходной области величины  $\Delta H_2^2$  практически одинаковы для соответствующих пар полимер — модель, хотя зависимости  $\Delta H_2^2=f(T)$  для них несколько различны. Несомненно, что и для полимерных систем эффекты межмолекулярного торможения приводят к ограничению амплитуды крутильных колебаний звеньев. Величины ограниченной амплитуды [8] равны для соответствующих пар полимер — модель, хотя в первом случае эта величина носит среднестатистический характер, а в последнем — строго фиксированный. Это подобно тому, как при низких температурах для каждой пары полимер — модель наблюдается равенство в степени упаковки (равенство  $\Delta H_2^2$ ), хотя межатомные расстояния в случае полимеров статистически распределены, а в модельных соединениях — фиксированы.

Интересно, что с достаточно хорошей точностью  $T_{\text{пл}}$  для каждого бис- $N,N'$ -бензамида совпадает с  $T_c$  (по ДТА) для соответствующего полидифенилентерефталамида [16]. Такая же картина наблюдается и для имидных систем. Это означает, что и в том, и в другом случае в одной температурной области преодолевается энергия межмолекулярной когезии и возникает кооперативное по всему объему движение кинетических единиц. Если для модельных соединений наблюдается свободное вращение звеньев при переходе в жидкое состояние, то в полимерах в области  $T_c$  (по ДТА) в спектрах ЯМР не происходит никаких изменений, и  $\Delta H_2^2$  не претерпевает никакого заметного скачка.

Для ароматических полиамидов  $T_c$  в области 280–340° может быть зафиксирована по ДТА, а также по результатам измерений механических потерь [17] и термомеханических свойств [18]. То обстоятельство, что метод ЯМР не обнаруживает в области  $T_c$  полииамидов переходов, может

быть свидетельством специфического, низкочастотного характера сегментальной подвижности звеньев цепи. Вероятно, в области  $T_c$  активируются крутильные колебания протяженных участков сегментов цепи, вызванные изменением флуктуационных характеристик водородных связей. Необходимость увеличения при этом свободного объема, а также кооперативность по всему объему этого вида движения объясняют, как реакцию перечисленных выше методов на такой переход, так и отсутствие каких-либо изменений в спектрах ЯМР.

Эффекты межмолекулярного торможения зависят от плотности упаковки звеньев [8]. Если плотная упаковка нарушается, то становится возможным обнаружение перехода и метода ЯМР. К таким случаям, например, относится аморфный поли-*m*-фениленизофталамид [19]. На рис. 1, *c* представлена зависимость  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для полиамида на основе трифенилметана. Для этого полимера из-за стерических препятствий затруднена плотная упаковка. Поэтому в области  $T_c$  реализуется интенсивное сегментальное движение, сопровождающееся свободным вращением фениленовых звеньев.

Есть основания полагать, что специфический характер молекулярной подвижности звеньев в ароматических полиамидах и полиимидах, в частности, сильные эффекты межмолекулярного торможения крутильных колебаний во многом определяют такие важные свойства, как тепло- и термостойкость.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
14 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Аксенова, Диссертация, 1974.
2. Ю. И. Митченко, Е. П. Краснов, А. В. Долгов, Высокомолек. соед., *B14*, 367, 1972.
3. C. Chung, J. A. Saner, Polymer, *11*, 454, 1970.
4. V. Frosini, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., *7*, A-2, 525, 1969.
5. J. H. Van-Vleck, Phys. Rev., *74*, 1168, 1948.
6. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., *A216*, 398, 1953.
7. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
8. Е. П. Краснов, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 118.
9. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., *B13*, 912, 1971.
10. Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., *B12*, 545, 1970.
11. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., *5*, 405, 1963.
12. E. R. Andrew, J. Chem. Phys., *18*, 607, 1950.
13. M. G. Northolj, J. J. Van Aartsen, Polymer Letters, *11*, 333, 1973.
14. Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, под ред. Ю. А. Пентина, «Мир», 1967.
15. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
16. K. Kuze, S. Miwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., *71*, 443, 1968.
17. E. Butta, S. de Petris, V. Frosini, M. Posquini, Europ. Polymer J., *7*, 387, 1971.
18. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., *A15*, 2093, 1973.
19. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., *A11*, 1491, 1969.
20. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкая, Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 86.