

УДК 541.64 : 539.199

**СТРУКТУРА МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА И ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ***

Цветков В. Н.

Обзор

Рассматривается вопрос о влиянии строения мономерного звена на равновесную гибкость молекул ряда жесткоцепных полимеров, имеющих важное как научное, так и практическое значение. Подчеркивается необходимость четкого количественного определения самого понятия «гибкость» и дается анализ экспериментальных методов, позволяющих надежно определять эту важнейшую характеристику цепной молекулы. Особое внимание уделяется конформационному анализу молекул ароматических полиамидов. Экспериментально и теоретически показано, что для молекул этих полимеров характерна уникально большая равновесная жесткость, что позволяет использовать их для получения сверхвысокомодульных волокон. Структурными особенностями ароматических полиамидов, ответственными за эти свойства, являются трансoidная конформация их амидных групп и *пара*-положение ароматических циклов в молекулярной цепи, что придает последней форму «коленчатого вала». Анализ структуры ряда гетероциклических полимеров в сопоставлении с экспериментальными данными по их конформационным свойствам также приводит к выводу о четкой корреляции между структурой мономерного звена и равновесной жесткостью их молекулярных цепей.

В последние годы внимание исследователей в области физикохимии и технологии высокомолекулярных соединений все в большей степени привлекают жесткоцепные полимеры. Причиной этого является тот факт, что современные полимерные материалы с наиболее ценными термомеханическими свойствами могут быть получены на основе высокомолекулярных соединений, для которых характерна ограниченная гибкость молекулярных цепей и которые принято называть жесткоцепными.

Следует отметить, что в применении к цепным молекулам термин «гибкость» или «жесткость» используется довольно часто, однако далеко не всегда в надлежащем смысле и нередко без количественного определения этого понятия, в результате чего оно обесценивается и порою приводит к недоразумениям. Поэтому, прежде всего, весьма кратко поясним применяемую в настоящем сообщении терминологию.

**Равновесная и кинетическая гибкость
полимерной цепи**

Следует различать два понятия гибкости (и соответственно жесткости) цепной молекулы — равновесную и кинетическую.

Равновесная гибкость (или жесткость) молекулярной цепи характеризует «среднюю» конформацию молекулы, находящейся в равновесном состоянии в разбавленном растворе. При моделировании цепной молекулы

* Обзор представляет собой доклад прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул», Ленинград, 1976 г.

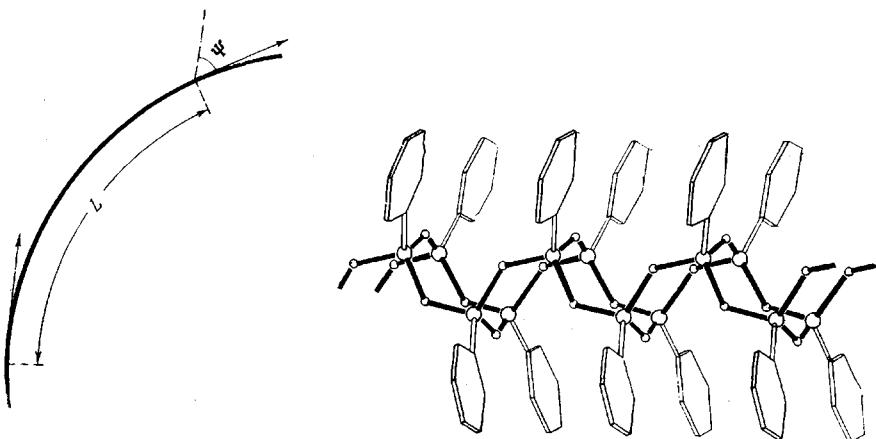


Рис. 1. Персистентная цепь

Рис. 2. Лестничный полифенилсилоxан

цепью свободно-сочлененных сегментов количественной мерой равновесной жесткости служит длина сегмента Кунна [1] для «гауссовой» цепи, равная $A = \bar{h}^2/L$, где L — контурная длина цепи, а \bar{h}^2 — средний по всем конформациям квадрат расстояния между ее концами. Эквивалентной мерой жесткости является число мономерных звеньев в сегменте $S = A/\lambda$, где λ — длина мономерного звена в направлении вытянутой цепи.

Для характеристики конформационных свойств молекул жесткоцепных полимеров пользуются моделью червеобразной (или персистентной) цепи [2]. Последняя определяется как пространственная линия постоянной кривизны (рис. 1). Мерой кривизны служит «персистентная длина» a , определяемая из соотношения

$$\cos \psi = e^{-L/a} \quad (1)$$

Здесь L — контурная длина отрезка червеобразной кривой, ψ — угол между направлениями кривой в начале и в конце отрезка, $\cos \psi$ — величина косинуса, усредненная по всем конформациям цепи. Средний квадрат расстояния \bar{h}^2 между концами червеобразной цепи связан с ее контурной длиной соотношением [2].

$$\bar{h}^2/AL = 1 - (1 - e^{-x})/x, \quad (2)$$

где $x = L/a$ и $a = A/2$.

Согласно уравнению (2), в области больших L ($x \rightarrow \infty$) $\bar{h}^2 = AL$, т. е. персистентная цепь становится гауссовой, в области малых L ($x \rightarrow 0$) $\bar{h}^2 = L^2$, т. е. она подобна прямому стержню. Таким образом, персистентная цепь является универсальной моделью, позволяющей описывать геометрические свойства цепных молекул во всей мыслимой области изменения их конформаций — от прямого стержня до гауссова клубка. При этом величина $a = A/2$, характеризующая степень сворнутости червеобразной цепи, служит количественной мерой ее равновесной жесткости.

Кинетическая гибкость (или жесткость) характеризует кинетику процесса перехода цепной молекулы от одной конформации к другой. Причиной этого перехода может быть как тепловое движение цепи, так и воздействие внешних сил (механических, электрических, магнитных и др.), деформирующих молекулу. Количественной мерой кинетической жесткости молекулы может служить среднее время τ , необходимое для изменения ее конформации. Чем больше τ , тем выше кинетическая жесткость цепи.

Вопрос о соотношении равновесной и кинетической гибкостей полимерной молекулы имеет фундаментальное значение в науке о полимерах. Хотя в настоящее время в общем виде этот вопрос не решен, однако в ряде

Таблица 1

Сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ и длина сегмента Куна A молекул лестничных полисилоксанов, различающихся строением боковых радикалов R

R	$A, \text{ \AA}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$
$-C_6H_5$	200	-1800
$-CH=CH-C(CH_3)_2-H$	240	-970
$-C_6H_5Cl$	300	-4700
Линейный (нелестничный) полифенилсилоксан	20	-85

конкретных случаев было показано, что для молекулярных структур, имеющих повышенную равновесную жесткость, характерна также и повышенная кинетическая жесткость цепи [3]. Для наиболее полно исследованных образцов карбанилата целлюлозы были оценены размеры «кинетического сегмента» цепи [4].

Из сказанного выше следует, что само суждение о том, является ли тот или иной полимер жесткоцепным или нет (как в равновесном, так и в кинетическом смысле), можно сделать лишь на основании изучения конформационных и кинетических свойств его молекул в разбавленном растворе.

Циклизация цепи и ее равновесная и кинетическая жесткость

Каковы же особенности химического строения полимерной молекулы, которые могут способствовать повышению жесткости молекулярной цепи? Имеющийся уже довольно значительный экспериментальный материал, полученный методами молекулярной гидродинамики и оптики полимерных растворов, позволяет ответить на этот вопрос следующим образом [3].

Основным механизмом, определяющим равновесную жесткость типичных гибкоцепных полимеров, является взаимодействие боковых групп, которое обычно и рассматривается в конформационной статистике полимерных цепей [5]. Однако этот механизм не может привести к значительному увеличению жесткости основной цепи молекулы — длина сегмента Куна для огромного большинства однотяжевых гибкоцепных полимеров не превосходит 20–30 Å ($S \approx 6–12$). При весьма большом увеличении размеров бокового радикала A может возрасти еще в 2 раза, но не более [3].

Гораздо более эффективным оказывается введение циклических структур в основную цепь, которое может увеличить A на порядок и более, поскольку циклизация резко уменьшает или даже исключает возможность внутримолекулярных вращений вокруг валентных связей. Молекулы полимеров, содержащие циклы в цепи, могут иметь A порядка сотен и более ангстрем, что приводит к появлению у их растворов ряда специфических свойств, характерных для жесткоцепных полимеров — высокого значения характеристических вязостей [η] и двойного лучепреломления в потоке [n] и их резкой зависимости от молекулярной массы. Не менее специфично для растворов этих полимеров большое электрическое двойное лучепреломление и его низкочастотная дисперсия, свидетельствующая о большой кинетической жесткости их молекул [3, 6].

Яркой иллюстрацией указанных свойств являются свойства лестничных полимеров, молекулярная цепь которых полностью зациклизована. Эти полимеры были синтезированы на основе полисилоксанных цепей, обрамленных ароматическими и алифатическими боковыми группами [7, 8] (рис. 2). Лестничные полисилоксаны имеют широкую гамму молеку-

лярных масс и хорошо растворимы в обычных органических растворителях, что позволило провести подробные исследования конформационных свойств их молекул в растворах методами молекулярной гидродинамики и оптики [9–12]. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 1, где приведены длины A и значения оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ сегмента для лестничных полисилоксанов, различающихся строением боковых радикалов. Большая отрицательная сегментная анизотропия лестничных полимеров, на порядок и более превосходящая анизотропию линейного полифенилсилоксана, существенно зависит от строения боковых групп. Напротив, равновесная жесткость (длина сегмента) цепи лестничных полимеров, также на порядок большая жесткости линейного полимера, нечувствительна к строению боковых групп. Наблюдаемые небольшие отличия могут быть связаны с ничтожно малыми дефектами лестничной структуры. Таким образом, высокая равновесная (и кинетическая) жесткость лестничных полисилоксанов есть следствие двухтяжевого (циклического) строения их молекул и не зависит от стерических взаимодействий боковых радикалов.

Сопряжение в цепи и жесткость молекул алифатических полиамидов

В настоящем сообщении несколько подробнее будут рассмотрены свойства молекул жесткоцепных полиамидов, играющих важную роль в производстве синтетических волокон. Хорошие термомеханические свойства полиамидных материалов, таких, как, например, найлон 6 (поликапролактам) и другие алифатические полиамиды, связаны, в первую очередь, с их высокой кристалличностью и способностью к образованию межмолекулярных водородных связей. Эти свойства, в свою очередь, определяются спецификой 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 [13], что в отсутствие межмолекулярных взаимодействий они являются типичными гибкоцепными полимерами, подобными, например, полизтилену. Это представляется вполне естественным, поскольку более четырех пятых молекулы найлона 6 составляет полиметиленовая цепь, высокая гибкость которой (как и у других карбоцепных полимеров) обеспечивается значительной свободой внутримолекулярных вращений вокруг связей C—C.

Ситуация существенно меняется, когда в алифатическом полиамиде амидные группы предельно сближены по цепи, что имеет место в полиалкилизоцианатах (найлон 1, ...—CONR—), где молекула целиком состоит из амидных групп, которые включены в молекулярную цепь одна за другой в последовательности «голова к хвосту» и в которых водород при азоте замещен алкильным радикалом R. Поскольку в амидной группе вращение вокруг связи C—N вследствие квазисопряженного характера этой связи [14] весьма сильно заторможено, ее равновесной конфигурацией может быть плоская транс- или цис-форма, что должно приводить к компланарности всех связей основной цепи полиалкилизоцианатов. Стерические взаимодействия радикала R с соседним карбонильным кислородом могут отклонить конформацию цепи от полной компланарности [15], однако ее структура сохраняет регулярность с высокой степенью упорядоченности, при которой амидные группы включены в цепь в строго чередующейся последовательности цис- и транс-конфигураций. Вероятная структура цепи найлона 1 представлена в трех проекциях на рис. 3. Энергия сопряже-

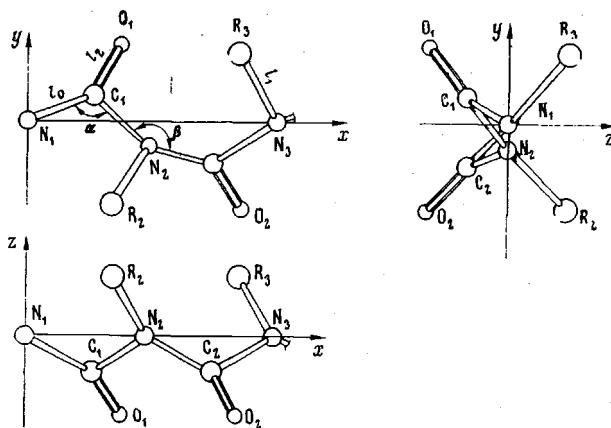


Рис. 3. Структура цепи полиалкилизоцианатов: $\alpha=120^\circ$,
 $\beta \approx 120^\circ$; $l_0=1,4$, $l_1=1,47$, $l_2=1,24 \text{ \AA}$

ния, стабилизирующая такую структуру и практически исключающая возможность вращения вокруг связи $C-N$, способствует уникально высокой равновесной и кинетической жесткости молекулярной цепи полиалкилизоцианатов. Так, длина сегмента Кунда A для молекул полибутилизоцианата равна 1000 \AA , что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $S=500$ [16]. Эта жесткость проявляется в специфических свойствах макромолекул нейлона 1 в разбавленных растворах, всесторонне изученных методами молекулярной гидродинамики и оптики [16–19].

Конформационные свойства и поступательное трение молекул ароматических полиамидов

В последнее время весьма возрос интерес к ароматическим полиамидам в связи с возможностью получения на их основе сверхвысокомодульных и весьма прочных волокон [20]. Благоприятным фактором, облегчающим приятие таких волокон, является тот факт, что некоторые из ароматических полиамидов способны к образованию мезоморфного (жидкокриSTALLического) состояния в концентрированных растворах [21]. На основании этого факта, по аналогии с концентрированными растворами вирусов и полипептидов в спиральной конформации, где ранее был обнаружен лигнотропный мезоморфизм [22], можно было предположить, что для молекул этих ароматических полиамидов характерна форма, близкая к палочкообразной. Однако количественных данных о конформационных свойствах и жесткости молекул обсуждаемых полиамидов до последнего времени не было.

Основной причиной этого является плохая растворимость таких полимеров. Наиболее интересные из них молекулярно растворимы только в весьма агрессивных растворителях, таких, как концентрированная серная кислота. Хотя в производстве для приятия используются растворы и в менее агрессивных растворителях (ДМАА), однако специальные исследования оптических свойств этих

Червеобразный клубок

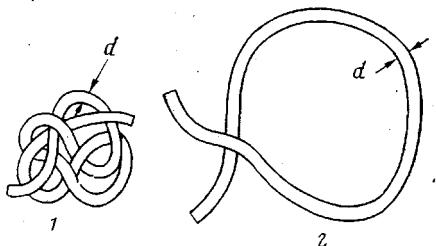


Рис. 4. Плотность молекулярного клубка гибкоцепного (A/d мало) (1) и жесткоцепного (2) полимеров (A/d велико) при равных значениях L и d молекулярной цепи

растворов [23] показали, что для изучения молекулярной структуры и конформации многих ароматических полиамидов необходимо пользоваться сернокислотными растворами, поскольку в других растворителях имеет место молекулярная ассоциация.

Другая трудность в исследованиях ароматических полиамидов на молекулярном уровне связана с невозможностью применения к наиболее интересным из них (наиболее жесткоцепным) такого классического метода конформационного анализа, как седиментация в ультрацентрифуге.

Для пояснения сказанного обратимся к рис. 4, где для сравнения представлены червеобразные модели двух цепных молекул с одинаковыми контурной длиной L и диаметром d (равные молекулярные массы), но различающихся жесткостью. Соответственно гибкая цепь имеет конформацию гауссова клубка, жесткая цепь — конформацию изогнутого стержня. Последняя отличается от гауссова клубка значительно большей «рыхлостью» структуры, т. е. большими (в среднем) внутримолекулярными расстояниями между участками цепи и, следовательно, меньшим внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием («протекаемый» клубок) и соответственно большим коэффициентом поступательного трения f [24]. Поскольку коэффициент седиментации $[S]$ полимерной молекулы в ультрацентрифуге пропорционален отношению M/f (M — молекулярная масса), в одном и том же растворителе значения $[S]$ для жесткоцепного полимера (при равных E , d и плотности) будут меньше, чем для гибкоцепного. Кроме того (что особенно важно), в предельном случае «вполне протекаемой» цепной молекулы (без гидродинамического взаимодействия) f пропорционален длине цепи, т. е. M , а потому $[S]$ не зависит от молекулярной массы. Чем больше жесткость молекулярной цепи (т. е. A/d), тем ближе ее гидродинамические свойства к указанному предельному случаю и соответственно слабее зависимость $[S]$ от M . Можно показать, что для растворов поли-*n*-бензамида (ППБА) в ДМАА (если считать их молекулярно-дисперсными) в области $M=5\cdot10^3-20\cdot10^3$ величина $[S]$ составляет несколько десятых сvedberga, а изменение ее с молекулярной массой не превосходит нескольких сотых сvedberga. И то и другое лежит в пределах погрешности измерения констант седиментации, которая (даже с использованием интерференционной оптики [25, 26]) составляет не менее одной—двух десятых долей сvedberga. Естественно поэтому, что попытки использовать седиментацию поли-*n*-бензамида в ДМАА для получения его молекулярных характеристик могут приводить лишь к иллюзорным результатам [27], что еще усугубляется немолекулярностью растворов. Еще менее перспективными оказались бы попытки применить в качестве растворителя серную кислоту, вязкость которой (и соответственно f) на порядок выше, чем у ДМАА.

Из сказанного следует, что для получения количественных сведений об основных молекулярных характеристиках ароматических полиамидов — молекулярной массе и равновесной жесткости молекул — прежде всего необходимо правильно выбрать метод исследования и обеспечить возможность проведения исследований в столь агрессивном растворителе, как серная кислота.

Одним из таких методов может служить диффузия. Действительно, поскольку коэффициент поступательной диффузии D молекул в растворе зависит только от коэффициента ее трения f и обратно пропорционален ему ($D=kT/f$), зависимость D от M (в отличие от зависимости $[S]$ от M) для цепных молекул тем резче, чем больше их жесткость, и для весьма жесткоцепных полимеров эта зависимость близка к обратной пропорциональности. Разработка специальной конструкции диффузионной ячейки, стойкой к агрессивным средам [28], позволила провести исследования диффузии ряда ароматических полиамидов в серной кислоте. Эти исследования показали надежность метода диффузии в определении основных молекулярных характеристик ароматических полиамидов и в первую очередь

их молекулярной массы. С этой целью значения D могут быть использованы совместно с характеристической вязкостью $[\eta]$ тех же растворов с применением известного соотношения [29]

$$\eta_0 D (M[\eta])^{\frac{1}{3}} / T = A_0$$

Коэффициент A_0 весьма слабо зависит от конформационных и гидродинамических свойств молекулы. Его теоретическое значение для непротекаемого гауссова клубка равно $17,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Для жесткоцепного

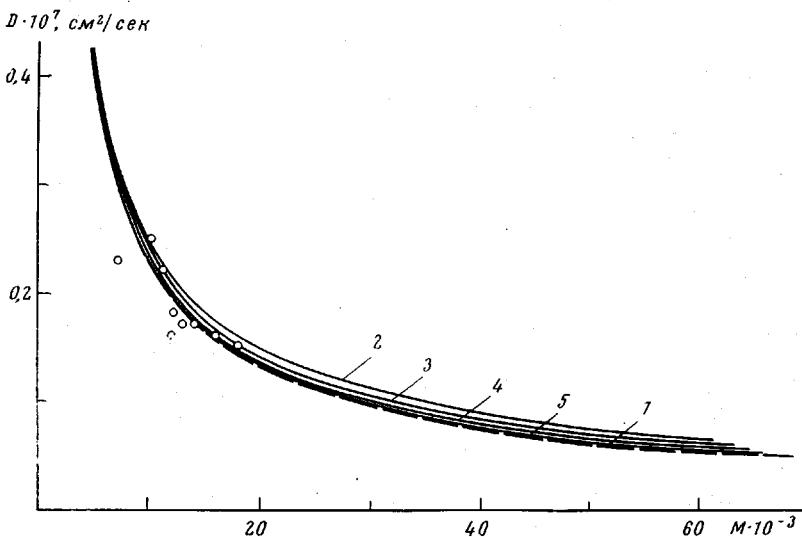


Рис. 5. Коэффициент диффузии D жесткоцепных молекул в зависимости от молекулярной массы M

Кривые — теоретические зависимости, соответствующие червеобразным цепям с различной жесткостью; $A=\infty$ (1), 325 (2), 650 (3), 1300 (4) и 3000 Å (5). Точки — экспериментальные данные для образцов ППБА в серной кислоте

полимера A_0 следует вычислять из равенства $A_0=KP^{-1}\Phi^{\frac{1}{3}}$, где K — постоянная Больцмана, а P и Φ известны из современных теорий поступательного трения и характеристической вязкости червеобразных цепей [30, 31].

Однако, если жесткость молекулярной цепи столь велика, как у ППБА, молекулярная масса может быть определена непосредственно из измерений D без привлечения вискозиметрических данных и использования теоретических значений A_0 . Указанная возможность следует из того, что для жесткоцепной молекулы, имеющей конформацию слабоизогнутого тонкого стержня, коэффициент поступательного трения (а следовательно и D), гораздо чувствительнее к изменению длины цепи L (молекулярной массы), нежели к изменению степени ее свернутости (жесткости). Сказанное иллюстрирует рис. 5, где представлена теоретическая зависимость D от M для молекул с различной равновесной жесткостью (различные значения A), но имеющих конформацию слабоизогнутого стержня. Кривые соответствуют формуле теории диффузии червеобразных цепей [30, 32].

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_0 L} \left\{ \ln \frac{L}{d} + 0,58 + 0,166 \frac{d}{A} \left[\frac{L}{d} - 2 \right] + \right.$$

$$\left. + 0,02 \left(\frac{d}{A} \right)^2 \left[\left(\frac{L}{d} \right)^2 - 3 \left[-0,002 \left(\frac{d}{A} \right)^3 \left[\left(\frac{L}{d} \right)^3 - 4 \right] \right] \right] \right\}$$

При вычислении D в приведенной формуле приняты значения структурных параметров, соответствующие растворам ППБА в серной кислоте, а именно $L=\lambda M/M_0$, где $M_0=119$, $\lambda=6,4 \text{ \AA}$ [33], $d \approx \lambda$, $\eta_0=0,2 \text{ нуаз}$. Из сравнения кривых видно, что уменьшение жесткости цепи от $A=\infty$ (палочкообразная молекула, кривая 1) до $A=325 \text{ \AA}$ приводит к изменению кривой зависимости D от M , которое лежит в пределах погрешности измерений D . Поэтому экспериментально найденные величины D позволяют по теоретическим кривым с достаточной степенью точности определить M . Последнее иллюстрируют точки на рис. 5, представляющие экспериментальные значения для ряда образцов ППБА в серной кислоте. Абсциссы этих точек — молекулярные массы тех же образцов, измеренные независимым методом (двойное лучепреломление в потоке [34], светорассеяние [35]). В пределах погрешности опыта экспериментальные точки ложатся на семейство теоретических кривых.

Двойное лучепреломление в потоке в растворах ароматических полиамидов и равновесная жесткость их молекул

Для количественной характеристики конформационных свойств и равновесной жесткости молекулярных цепей ароматических полиамидов наиболее эффективным оказался метод двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). Однако и в этом случае для успешного его осуществления потребовалась разработка и использование специальной аппаратуры, стойкой к агрессивным растворителям [34].

Основными величинами, определяемыми при измерениях ДЛП [24], являются угол ориентации α оптической оси анизотропного раствора по отношению к направлению потока и величина двойного лучепреломления Δn . Характеристический угол ориентации равен $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} [(\pi/4 - \alpha)/g]$,

где g — градиент скорости, соответствующий углу ориентации α . Согласно теории ДЛП, величина $[\chi/g]$ непосредственно определяется коэффициентом вращательной диффузии D_r жесткой макромолекулы равенством [24]

$$[\chi/g] = (12D_r)^{-1} \quad (3)$$

Величина D_r связана с характеристикой вязкостью $[\eta]$ и молекулярной массой растворенных макромолекул соотношением

$$[\eta] D_r M \eta_0 = FRT \quad (4)$$

где η_0 — вязкость растворителя, R — газовая постоянная. Коэффициент F , хотя и слабо, но зависит от формы частиц и для двух предельных конформаций цепной молекулы — прямой палочки и гауссова клубка — равен $2/15$ и $1/4$ соответственно.

Таким образом, равенство (4) с учетом (3) позволяет по экспериментально найденным значениям $[\chi/g]$ и $[\eta]$ определить молекулярную массу полимера.

Этот метод применялся при исследовании ряда ароматических полиамидов. В качестве примера полученных результатов приводится рис. 6, где представлены зависимости D_r и $[\eta]$ от M для образцов поли-*n*-фенилентерефталамида (ППФТФА) в серной кислоте [36]. В аналитической форме зависимость $[\eta]$ от M может быть выражена соотношением $[\eta] = -K_n M^a$, где $K_n = 9,4 \cdot 10^{-6}$, $a = 1,7$ в области $M = 0,8 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$ и $K_n = 1,46 \cdot 10^{-2}$, $a = 1$ в области $M = 4 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$. Аналогичные исследования фракций поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИФА) в серной кислоте [37] приводят к зависимости $[\eta]$ от M , в которой $K_n = 6,52 \cdot 10^{-3}$ и $a = 0,86$ в интервале $M = 3,4 \cdot 10^4 - 26 \cdot 10^4$. Значительно большая величина a для ППФТФА, чем для ПМФИФА, качественно указывает на большую равновесную жесткость молекул *пара*-ароматического полиамида по сравнению с соответствующим *мета*-производным.

Количественные сведения о равновесной жесткости молекулярных цепей этих полимеров могут быть получены из зависимости характеристической величины двойного лучепреломления $[n] = (\Delta n/g\eta_0 c)_{c \rightarrow 0}$ от молекулярной массы (c — концентрация раствора). Основными выражениями, используемыми для этой цели, служат следующие:

$$[n]/[\eta] = (2\pi/135kTn)(b_0/F)(n^2+2)^2(\gamma_1-\gamma_2) \quad (5)$$

$$[n]/[\chi/g] = (8\pi N_A/45n\eta_0)b_0(n^2+2)^2(\gamma_1-\gamma_2)/M \quad (6)$$

Здесь N_A — число Авогадро, n — показатель преломления раствора, b_0 — коэффициент, который для молекул с вытянутой формой практически равен единице, $\gamma_1-\gamma_2$ — разность двух главных оптических поляризумостей

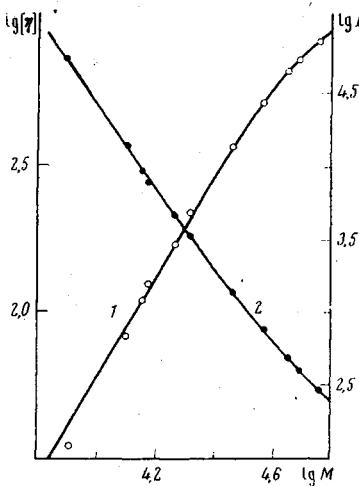


Рис. 6

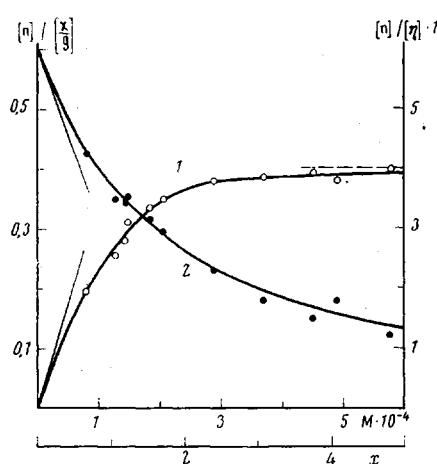


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость коэффициента вращательной диффузии D_r (1) и характеристической вязкости $[\eta]$ (2) от молекулярной массы для образцов ППФТФА в серной кислоте

Рис. 7. Зависимость $[n]/[\eta]$ (1) и $[n]/[\chi/g]$ (2) от M для образцов ППФТФА в серной кислоте

молекулы, которая согласно теории анизотропии червеобразных цепей [38] равна

$$\gamma_1-\gamma_2=\Delta a(M/M_0)\varphi(x), \quad (7)$$

где Δa — анизотропия мономерного звена цепи, $\Delta a=\beta\lambda$, β — средняя анизотропия единицы длины цепи. Функция $\varphi(x)$ дается выражением

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= (6/5)[1-(1-e^{-x})/x]/\{x-0.8[1-(1-e^{-x})/x]\}= \\ &= 1-(5/9)x+(85/324)x^2-(170/1458)x^3+\dots \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь, так же как и в формуле (2), $x=L/a=2M/M_0S$.

На рис. 7 представлены результаты, полученные для образцов ППФТФА в серной кислоте. Сплошными кривыми изображены теоретические зависимости $[n]/[\eta]$ от M и $[n]/[\chi/g]$ от M , построенные в соответствии с формулами (5)–(8); точки — экспериментальные данные. Хорошее совмещение экспериментальных точек с теоретическими кривыми обеспечивает надежность определения двух молекулярных характеристик — анизотропии мономерного звена цепи Δa и числа мономерных звеньев в сегменте S (и соответственно его длины A). Для ППФТФА по-

Таблица 2

Предельное значение приведенной анизотропии растворов некоторых полиамидов, длина сегмента Куна и число мономерных звеньев в сегменте

Полимер, №	Название полимера	Повторяющееся звено	$[n]/[\eta] \cdot 10^6 \text{ см}^2$	$A, \text{ \AA}$	S
1	Найлон 1 в тетрахлорметане	$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ -\text{N}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	300	1000	500
2	ППБА в H_2SO_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	650	2100	320
3	ППФТФА в H_2SO_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	400	1300	200
4	ПМФИФА в H_2SO_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	27	50	8,4
5	ППАГ в ДМСО	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	280	800	160
6	ПА в H_2SO_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	380	1200	180

лучаем $\Delta a = 41,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^5$, что совпадает со значением Δa , найденным ранее для ППБА из измерений магнитного двойного лучепреломления [23]. Для величины S эксперимент даёт значение, равное 200 ± 20 , или длина сегмента Куна $A = 1300 \pm 130 \text{ \AA}$.

Аналогичные исследования были проведены с растворами ряда других ароматических полиамидов: ПМФИФА, ППБА, поли-*n*-амидгидразидом (ППАГ) и полиамидом (ПА). Результаты представлены в табл. 2, где кроме структурной формулы полимера приведено предельное значение $[n]/[\eta]$, характеризующее оптическую анизотропию сегмента Куна, его длина A и число мономерных звеньев в сегменте S . В качестве «мономерного звена» в полимерах 2–4 принята амидная группа с соседним фенильным циклом, в двух последних условно принято, что период идентичности включает три мономерных звена. Погрешность в определении A составляет $\sim 10\%$ измеряемой величины.

Структура амидной группы в цепях ароматических полиамидов

Данные табл. 2 показывают, что для конформационных свойств молекул ароматических полиамидов решающее значение имеет характер включения в их цепь ароматических циклов. Если *мета*-производные являются типичными гибкоцепными полимерами ($S \approx 8$), то для молекул *пара*-ароматических полиамидов характерна весьма большая равновесная жесткость, в десятки и сотни раз превосходящая жесткость гибкоцепных полимеров и близкая к жесткости цепи найлона 1. В то же время в формировании этих свойств не менее существенную роль должна играть и структура амидной группы, которая, будучи жестко компланарной, в принципе может находиться как в *транс*-, так и в *цик*-конфигурации (что, например, как мы видели, имеет место в полиалкилизоцианатах (рис. 3)). Для решения вопроса о том, какая из этих структурных форм является превалирующей в цепях ароматических полиамидов, следует учесть, что в этих

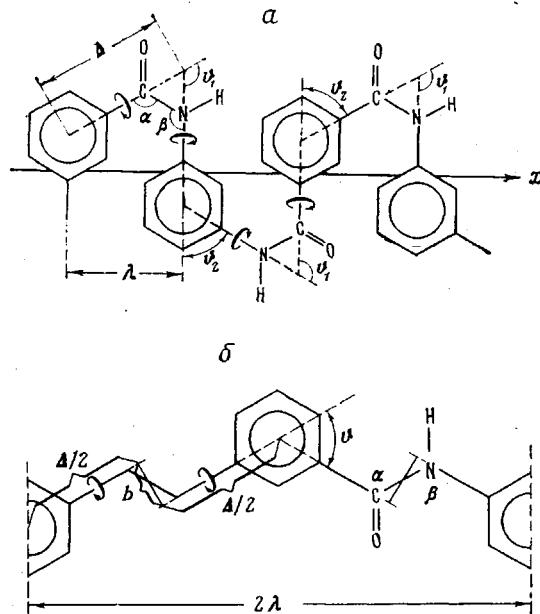


Рис. 8. Конформация вытянутой молекулярной цепи ПМФИФА при *цис*- (а) и *транс*-структуре амидной группы (б)

цепях, в отличие от найлона 1, амидные группы разделены фенильными циклами, вокруг которых возможно вращение. Поэтому молекулу ароматического полиамида можно заменить эквивалентной цепью прямолинейных отрезков, соединенных под соответствующими углами и совершающих более или менее заторможенное вращение под этими углами. При этом конфигурация эквивалентной цепи зависит как от структуры амидной группы, так и от характера включения в цепь ароматических циклов.

На рис. 8, а представлена вытянутая конформация цепи *мета*-ароматического полиамида ПМФИФА при *цис*-структуре амидной группы. В этом случае эквивалентная цепь состоит из отрезков длиною Δ , соединенных последовательно, под углами $\vartheta_1=120^\circ$ и $\vartheta_2=60^\circ$. Можно показать, что при свободном (незаторможенном) вращении в такой цепи число мономерных звеньев в сегменте Купа равно [39]

$$S_c = \left(\frac{\Delta}{\lambda} \right)_m^2 \frac{(1 + \cos \vartheta_1)(1 + \cos \vartheta_2)}{1 - \cos \vartheta_1 \cdot \cos \vartheta_2} \quad (9)$$

Здесь λ — проекция мономерного звена на направление вытянутой цепи (на рисунке — ось x), m — число осей вращения (вращающихся отрезков) в мономерном звене. В рассматриваемом случае (рис. 8) $\Delta=\lambda/\cos 30^\circ$, $m=2$; из выражения (9) находим $S_c=8/5=1.6$. Экспериментальное значение для данного полимера (табл. 2) равно 8.4. Это значит, что *цис*-структура амидной группы в молекуле ПМФИФА может соответствовать экспериментальным данным, если принять степень заторможенности вращения вокруг связей $C_{ap}-C_{ax}$ и $C_{ap}-N$ равной $\sigma^2=S/S_c=8.4/1.6=5.2$.

При *транс*-структуре амидной группы вытянутая молекулярная цепь ПМФИФА имеет конформацию, представленную на рис. 8, б. Здесь в каждом мономерном звене также две связи вращения, однако при равенстве углов α (при углероде) и β (при азоте) амидной группы эти связи параллельны. Поэтому полимерная молекула может быть заменена эквивалентной цепью, в которой каждое мономерное звено состоит из двух параллельных отрезков длиною $\Delta/2$ каждый, вокруг которых осуществляется вращение и одного, нормального к ним отрезка b , вокруг которого

вращение невозможно. Для такой цепи [40]

$$S_f = (b/\lambda)^2 + (\Delta/\lambda)^2(1+\cos\theta)/(1-\cos\theta), \quad (10)$$

где λ имеет то же значение, что и в выражении (9), а θ — угол, образуемый связями вращения двух соседних мономерных звеньев. В рассматриваемом случае (рис. 8, б) $\theta=60^\circ$, $(b/\lambda)^2=1/25$, $(\Delta/\lambda)^2=16/15$, и из выражения (10) получим $S_f=3,3$. Сопоставляя эту величину с экспериментальным значением $S=8,4$, получаем для степени заторможенности $\sigma^2=S/S_f=$

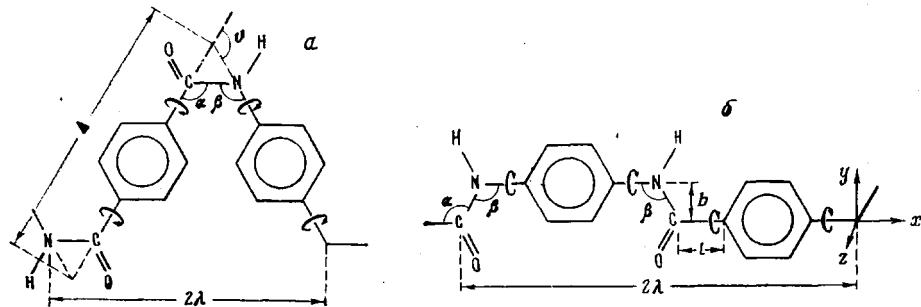


Рис. 9. Конформация молекулярной цепи ППФТФА при *цис*- (а) и *транс*-структуре амидной группы (б)

$=2,5$. Эта величина вдвое меньше значения, полученного в предположении *цис*-структуры амидной группы в цепях ПМФИФА. Однако обе величины σ^2 (5,2 и 2,5) лежат в пределах значений σ^2 , характерных для гибкоцепных полимеров [24]. Это указывает на относительно слабую заторможенность вращений вокруг валентных связей $C_{ap}-C_{al}$ и $C_{ap}-N$ в цепях ароматических полиамидов, однако не дает возможности решить, какая из двух структур амидной группы — *цис*- или *транс*- в них превалирует.

Для решения этого вопроса следует обратиться к молекулярной конформации простейшего *пара*-ароматического полиамида — ППФТФА, представленной на рис. 9, а, в предположении, что амидная группа цепи имеет *цис*-структуру. Здесь, так же как на рис. 8, а, молекула моделируется цепью прямолинейных отрезков равной длины Δ , однако в отличие от ПМФИФА в мономерном звене ППФТФА одна связь вращения ($m=1$) и здесь $\Delta=2\lambda$. Кроме того, между любой парой соседних связей вращения угол $\theta=120^\circ$. Учитывая это и используя формулу (9), находим $S_f=4/3$. Если теперь учесть возможную степень заторможенности σ^2 в найденных выше пределах, то для числа мономерных звеньев в сегменте Куна цепи ППФТФА получим: $S=(4/3) \cdot 5,2=7$, или $S=(4/3) \cdot 2,5=3,3$. Оба эти значения S резко противоречат экспериментальным данным, приводящим к величине $S=200$ для ППФТФА в H_2SO_4 (табл. 2). Это значит, что *цис*-конформация амидной группы, представленная на рис. 9, а, не соответствует действительной структуре цепи ППФТФА и должна быть исключена из рассмотрения. Нестабильность этой формы, вероятно, вызвана стericеским взаимодействием соседних фенильных циклов цепи. Но по тем же причинам стабильной структурой амидной группы в цепи ПМФИФА следует считать не *цис*-, а *транс*-форму (рис. 8, б), и, следовательно, степень заторможенности внутренних вращений в молекулах рассмотренных ароматических полиамидов следует принять $\sigma^2=2,5$.

Конформация «коленчатый вал»

При *транс*-конформации амидной группы, которую следует принять единственной возможной для молекулярной цепи ППФТФА, конформация последней существенно зависит от того, в какой мере валентные углы α и β в амидной группе можно считать равными. Если принять $\alpha=\beta$, то, как

это видно из рис. 9, б, независимо от степени заторможенности вращения вокруг осей $N-C_{ap}$ и $C_{ap}-C_{ax}$ направления этих осей во всех мономерных звеньях цепи совпадают, в результате чего молекулярная цепь ППФТФА имеет конформацию «коленчатого вала» (или «кривошипа»), в котором все оси вращения взаимно параллельны, хотя и не лежат на одной прямой. Формально такую конформацию при достаточной длине цепи можно описывать выражением (10), положив в нем $\Phi=0$. При этом оказывается $S_1=\infty$, что соответствует конформации бесконечно жесткой па-

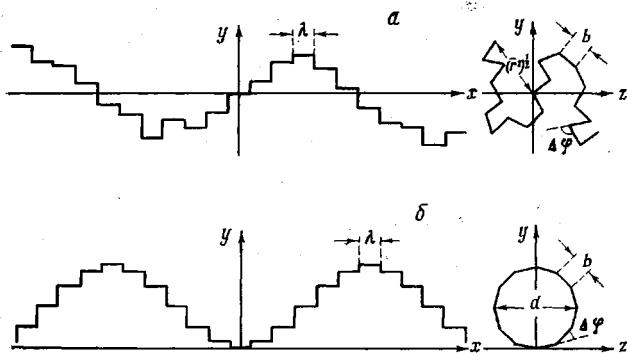


Рис. 10. Конформация цепи *пара*-ароматического полиамида «коленчатый вал»:

a — статистически беспорядочные внутренние вращения; *б* — регулярное изменение азимута вращения вдоль цепи

лочкообразной молекулы. Действительно, геометрические размеры «коленчатого вала» в направлении осей вращения (ось x на рис. 9, б) растут пропорционально степени полимеризации K , так что при $\alpha=\beta=120^\circ$ длина молекулы L равна $L=\lambda K=4,5lK$, где l — длина каждой валентной связи, входящей в цепь ($l\approx 1,4 \text{ \AA}$).

Поперечные размеры макромолекулы можно характеризовать, проектируя ее элементы на плоскость yz . Получаемая при этом картина, очевидно, зависит от характера внутренних вращений в цепи, происходящих вокруг осей, нормальных к плоскости yz .

Если принять эти вращения статистически беспорядочными, то форма «коленчатого вала», эквивалентного цепи ППФТФА, будет подобна представленной на рис. 10, *а*. Здесь начало системы координат x , y , z совмещено с серединой цепи, состоящей из отрезков λ (вокруг которых осуществляется вращение), связанных перпендикулярными к ним отрезками b , вокруг которых вращение невозможно. Очевидно, $b=l \sin \alpha=l\sqrt{3}/2$ (рис. 9, *б*), хотя для наглядности на рис. 10 отрезки λ и b представлены равными. При статистической беспорядочности и полной свободе вращений (беспорядочные изменения азимутов $\Delta\phi$ при переходе от одного звена к другому) проекция эквивалентной цепи на плоскость yz будет представлена цепью свободно-сочлененных отрезков длиною b , причем середина этой цепи находится в начале координат. Для качественной характеристики поперечных размеров «коленчатого вала», представляющего молекулу ППФТФА, можно использовать величину $(\bar{r}^2)^{1/2}$, где r — расстояние от начала координат yz для наиболее удаленного по цепи элемента. При достаточной длине цепи и при свободном вращении, очевидно, $\bar{r}^2=Kb^2/2$, а с учетом указанного выше фактора заторможенности $\bar{r}^2=\sigma^2 K b^2/2$ и соответственно $(\bar{r}^2)^{1/2}=l\sqrt{7,5}K/8\approx l\sqrt{K}$. Таким образом, поперечные размеры молекулы пропорциональны корню квадратному из степени полимеризации. Степень асимметрии молекулы можно характе-

ризовать отношением $p=L/(\bar{r}^2)^{1/2}=4,5\sqrt{K}$, показывающим, что конформация рассматриваемой модели не соответствует гомологическому ряду палочек с постоянным диаметром, поскольку в последнем p растет пропорционально K . Однако при значениях $K=50$ (использованных в эксперименте [34–36]) $p>30$, что вполне оправдывает моделирование гидродинамических свойств молекул *пара*-ароматического полиамида прямым тонким стержнем в явлении двойного лучепреломления в потоке (где асимметрия формы частицы проявляется в виде коэффициента $b_0=(p^2-1)/(p^2+1)$, входящего в формулу (6)).

Малая величина степени заторможенности $\sigma^2=2,5$, полученная экспериментально при исследовании равновесных свойств молекул, не обязательно означает близость состояния вращения к «истинно свободному». В принципе она может соответствовать наличию высоких потенциальных барьеров, препятствующих вращению, в том случае, если потенциальная кривая торможения $U(\phi)$ достаточно симметрична. В этих условиях молекула ППФТФА должна вести себя как кинетически жесткая система, моделируемая коленчатым валом с набором жестких кривошипных участков, равномерно распределенных по азимутам вращения ϕ . В этом случае переход от одного мономерного звена к другому (т. е. продвижение по оси x на величину λ) сопровождается поворотом отрезка b на постоянный азимутальный угол $\Delta\phi$, а молекулярная цепь приобретает конформацию регулярной спирали, изображенной в двух проекциях на рис. 10, б. Число n мономерных звеньев в витке спирали, очевидно, равно $n=2\pi/\Delta\phi$, ее шаг $\lambda n=2\pi\lambda/\Delta\phi$, а ее диаметр $d=b/\sin(\Delta\phi/2)$ характеризует поперечные размеры молекулярной модели. Отсюда степень асимметрии молекулы $p=K\lambda/d=K\lambda \sin(\Delta\phi/2)/b$, а выражая λ и b через l при $\alpha=\beta=2\pi/3$, находим $p=3\sqrt{3}K \sin(\Delta\phi/2)$, т. е. p растет пропорционально молекулярной массе в соответствии с гомологическим рядом жестких спиралей с постоянным диаметром. При этом даже для спирали с весьма большим числом витков в периоде $n=20$ («толстая» спираль) при $K\geqslant 50$ степень асимметрии $p>20$. Таким образом, характер внутренних вращений (свободное вращение или симметрично заторможенное) не оказывает существенного влияния на равновесную геометрическую форму молекул ППФТФА; во всех случаях она близка к форме тонкого прямого стержня, длина которого пропорциональна степени полимеризации. Решение вопроса о том, какой из двух механизмов вращения играет превалирующую роль в молекулах *пара*-ароматических полиамидов, следует искать, изучая кинетические свойства этих молекул в разбавленных растворах.

Что касается оптических свойств цепи, изображенной на рис. 9, б и 10, то, независимо от заторможенности внутреннего вращения, они соответствуют системе с внутримолекулярным предельно высоким ориентационно-осевым порядком, при котором разность двух главных поляризуемостей молекулы $\gamma_1-\gamma_2=\gamma_x-(\gamma_v+\gamma_z)/2=K\Delta a$, т. е. пропорциональна степени полимеризации (Δa — средняя анизотропия мономерного звена в осях xyz). Именно конформацией цепи, подобной «коленчатому валу», объясняются уникальные магнитооптические и динамооптические свойства молекул *пара*-ароматических полиамидов [23, 34, 36].

Структура и равновесная гибкость молекул *пара*-ароматических полиамидов

Опыт показывает, что жесткость молекулярных цепей *пара*-ароматических полиамидов хотя и велика, но вполне конечна. Их гибкость проявляется в том, что с ростом степени полимеризации наблюдается вполне измеримое отклонение $\gamma_1-\gamma_2$ от пропорциональности M , т. е. K (рис. 7).

Этот факт может быть объяснен небольшим отличием конфигурации амидной группы от изображенной на рис. 9, б за счет ее деформа-

ций в процессе теплового движения цепи и за счет неравенства ее валентных углов α и β . Первый источник гибкости молекулярной цепи имеет место в молекулах полибутилизоцианата и приводит к числу мономерных звеньев в сегменте Куна $S_1=500$ (табл. 2), что превосходит экспериментальное значение $S=200$, полученное для ППФТФА. Различия в значениях S и S_1 можно отнести за счет второго механизма гибкости, действующего в цепях ППФТФА и других *пара*-ароматических полиамидов и вызванного неравенством углов α и β . Действительно, это неравенство приводит к появлению конечного угла $\Delta\theta=\beta-\alpha$ между соседними связями

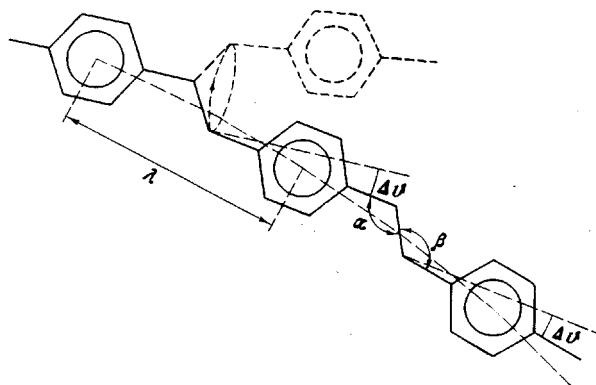


Рис. 11. Конформация цепи *пара*-ароматического полиамида при неравных углах α и β при атомах углерода и азота амидной группы

вращения цепи, что влечет за собой ее искривление (рис. 11) и требует описания ее конформации в терминах персистентной модели. Согласно формуле (1)

$$\cos \Delta\theta = \exp(-\lambda/a_f) = \exp(-2/S_f) = 1 - 2/S_f + \dots, \quad (11)$$

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 ППФТФА аддитивны, находим число S_2 , определяемое конечностью угла $\Delta\theta$, из соотношения

$$1/S_2 = 1/S - 1/S_1, \quad (12)$$

которое приводит к значению $S_2=330$. Подставляя в формулу (11) $S_f=S_2/\sigma^2=330/2,5=132$, находим $\beta-\alpha=\Delta\theta=10^\circ$. Эта величина согласуется с пределами возможных значений $\Delta\theta=6-12^\circ$ по литературным данным [41]. Таким образом, экспериментально определенная равновесная гибкость молекул ППФТФА может быть количественно объяснена в рамках рассмотренной молекулярной структуры.

Конформация «коленчатого вала» характерна для всех ароматических полиамидов, содержащих фенильные циклы в *пара*-положении, в соответствии с чем их молекулярные цепи имеют большую оптическую анизотропию и равновесную жесткость (табл. 2). В то же время количественные различия в равновесной жесткости у различных *пара*-ароматических полиамидов далеко превосходят погрешности опыта и, следователь-

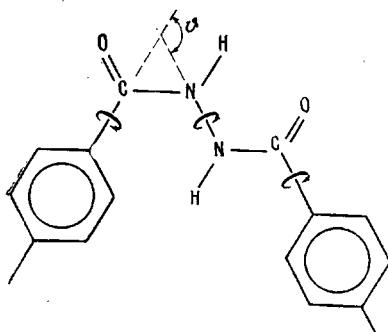


Рис. 12. Цис-форма амидной группы в молекулярной цепи ППАГ

ет ее большей геометрической и оптической упорядоченности. Не исключена также возможность того, что в молекуле ППБА сопряжение в системе карбонил — азот передается через каждый фенильный цикл, увеличивая степень заторможенности вращения вокруг *пара*-ароматических осей цепи. Количественная оценка влияния последнего эффекта с применением формул (11) и (12), использованием угла $\Delta\vartheta=10^\circ$ и величины $S_1=500$ показывает, что значение $S=320$, экспериментально найденное для ППБА, соответствует степени заторможенности $\sigma^2=6,8$ — величине, характерной для типичных гибкоцепных полимеров [24].

Молекулярные цепи ППАГ более гибки, чем у других изученных *пара*-ароматических полиамидов (табл. 2); их структура отличается наличием гидразидной связи N—N в повторяющемся звене. Поскольку вращение вокруг связи N—N значительно более свободно, чем вокруг амидной связи C—N, это обстоятельство иногда рассматривается как причина большей свернутости цепей ППАГ по сравнению с ППФТФА [42]. Однако следует учесть, что в цепи «коленчатый вал» связь N—N направлена параллельно всем *пара*-ароматическим осям, вокруг которых вращение не менее свободно ($\sigma^2=2,5$), чем вокруг связи N—N. Кроме того, как мы видели, характер заторможенности этих вращений не оказывает существенного влияния на равновесную жесткость молекулярных цепей *пара*-ароматических полиамидов. Поэтому большая гибкость молекул ППАГ не может быть объяснена меньшей заторможенностью вращения вокруг гидразидной связи по сравнению с амидной.

Более существенное значение может иметь тот факт, что наличие гидразидной группы увеличивает расстояние по цепи между соседними с ней фенильными циклами, что уменьшает стерические взаимодействия между ними и увеличивает возможность нахождения той или иной амидной группы в *цис*-конфигурации (рис. 12). Если такая возможность осуществляется, то в соответствующем звене молекулярной цепи ППАГ появляется связь вращения, направленная под углом 120° к цепи, и цепь претерпевает резкий излом под этим углом. Наличие такого рода «дефектных» звеньев, очевидно, приведет к резкому уменьшению равновесной жесткости молекул ППАГ. Если приписать различие в гибкости ППФТФА и ППАГ действию указанного механизма, то количественно это различие можно выразить соотношением

$$\frac{1}{S_{\text{ПАГ}}} - \frac{1}{S_{\text{ТФА}}} = \frac{\delta}{\sigma^2} \cdot \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \quad (13)$$

Здесь $S_{\text{ПАГ}}=160$ — число мономерных звеньев в сегменте ППАГ, $S_{\text{ТФА}}=200$ — то же в сегменте ППФТФА, $\vartheta=120^\circ$ — угол «излома» цепи, $\sigma^2=2,5$ — степень заторможенности вращения в цепи ППАГ, δ — отношение

но, связанны с различиями в их молекулярной структуре.

Так, жесткость цепи ППБА ($S=320$)

заметно превосходит жесткость молекул ППФТФА. Единственным отличием в структуре молекул этих двух полимеров является однородное включение в цепь амидных групп в порядке «голова к хвосту» у ППБА и чередующееся у ППФТФА. Это должно приводить к наличию коррелированной вдоль по цепи продольной составляющей дипольного момента в молекуле ППБА и отсутствию ее у ППФТФА. Представляется возможным, что дипольно-упорядоченная структура цепи ППБА способствует

ее большей геометрической и оптической упорядоченности. Не исключена также возможность того, что в молекуле ППБА сопряжение в системе карбонил — азот передается через каждый фенильный цикл, увеличивая степень заторможенности вращения вокруг *пара*-ароматических осей цепи. Количественная оценка влияния последнего эффекта с применением формул (11) и (12), использованием угла $\Delta\vartheta=10^\circ$ и величины $S_1=500$ показывает, что значение $S=320$, экспериментально найденное для ППБА, соответствует степени заторможенности $\sigma^2=6,8$ — величине, характерной для типичных гибкоцепных полимеров [24].

Молекулярные цепи ППАГ более гибки, чем у других изученных *пара*-ароматических полиамидов (табл. 2); их структура отличается наличием гидразидной связи N—N в повторяющемся звене. Поскольку вращение вокруг связи N—N значительно более свободно, чем вокруг амидной связи C—N, это обстоятельство иногда рассматривается как причина большей свернутости цепей ППАГ по сравнению с ППФТФА [42]. Однако следует учесть, что в цепи «коленчатый вал» связь N—N направлена параллельно всем *пара*-ароматическим осям, вокруг которых вращение не менее свободно ($\sigma^2=2,5$), чем вокруг связи N—N. Кроме того, как мы видели, характер заторможенности этих вращений не оказывает существенного влияния на равновесную жесткость молекулярных цепей *пара*-ароматических полиамидов. Поэтому большая гибкость молекул ППАГ не может быть объяснена меньшей заторможенностью вращения вокруг гидразидной связи по сравнению с амидной.

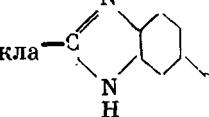
Более существенное значение может иметь тот факт, что наличие гидразидной группы увеличивает расстояние по цепи между соседними с ней фенильными циклами, что уменьшает стерические взаимодействия между ними и увеличивает возможность нахождения той или иной амидной группы в *цис*-конфигурации (рис. 12). Если такая возможность осуществляется, то в соответствующем звене молекулярной цепи ППАГ появляется связь вращения, направленная под углом 120° к цепи, и цепь претерпевает резкий излом под этим углом. Наличие такого рода «дефектных» звеньев, очевидно, приведет к резкому уменьшению равновесной жесткости молекул ППАГ. Если приписать различие в гибкости ППФТФА и ППАГ действию указанного механизма, то количественно это различие можно выразить соотношением

$$\frac{1}{S_{\text{ПАГ}}} - \frac{1}{S_{\text{ТФА}}} = \frac{\delta}{\sigma^2} \cdot \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \quad (13)$$

Здесь $S_{\text{ПАГ}}=160$ — число мономерных звеньев в сегменте ППАГ, $S_{\text{ТФА}}=200$ — то же в сегменте ППФТФА, $\vartheta=120^\circ$ — угол «излома» цепи, $\sigma^2=2,5$ — степень заторможенности вращения в цепи ППАГ, δ — отношение

числа амидных групп, находящихся в *цис*-конфигурации, к их общему числу в цепи ППАГ. Подставляя численные значения величин, входящих в выражение (13), получим $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, для объяснения различия в жесткости молекулярных цепей ППФТФА и ППАГ достаточно допустить, что 0,1% всех амидных групп цепи ППАГ находится в *цис*-конфигурации.

Структура молекулы шестого из перечисленных в табл. 2 полимеров

(ПА) отличается от структуры ППФТФА наличием гетероцикла — 

в повторяющемся звене цепи. Удлинение звена за счет введения такой жесткой группы само по себе должно приводить к некоторому увеличению жесткости цепи. Но, с другой стороны, введение цикла сопряжено с поворотом *пара*-ароматических осей вращения в цепи на угол ϑ , что уменьшает ее равновесную жесткость. Если бы структура гетероцикла имела осевую симметрию, то угол ϑ был бы равен 30° (табл. 3, образец 1). Однако, поскольку длина связи C—N (1,47 Å) больше длины связи C=N (1,34 Å) [43] в гетероцикле, можно ожидать его деформации в сторону уменьшения угла ϑ . Совокупность перечисленных факторов приводит к тому, что равновесная жесткость молекул ПА лишь незначительно отличается от жесткости молекул ППФТФА.

Структура и гибкость молекул некоторых гетероциклических полимеров

Как уже указывалось выше, эффективным методом увеличения жесткости молекулярной цепи является введение в нее циклических структур. Однако, если при этом молекула зациклизована неполностью (не является лестничной) и, следовательно, содержит в основной цепи связи, вокруг которых возможно вращение, решающее значение для конформационных свойств имеют как число этих связей, так и величины углов между ними. Сказанное можно проиллюстрировать экспериментальными данными, полученными методом ДЛП в растворах ряда ароматических полимеров, содержащих гетероциклы в цепи. Кроме рассмотренного выше ПА, к ним относятся полифениленоксидиазолы (образцы 2 и 3) и полифениленхиноксаны (образцы 4–6), структурные формулы которых представлены в табл. 3. В соответствии с этими формулами можно ожидать, что заторможенность вращения σ^2 вокруг единичных валентных связей в цепях всех этих полимеров одного порядка и близка к значению $\sigma^2 = 2,5$ для ароматических полiamидов.

Образец 2 является гомополимером *n*-фениленоксидиазола, в цепи которого направление *пара*-ароматической оси вращения меняется на 36° после каждого оксидиазольного цикла. Поэтому молекула такого полимера может быть представлена эквивалентной цепью отрезков Δ , вращающихся относительно соседей под углом 36° .

Образец 3 является сополимером *n*- и *m*-фениленоксидиазолов. В его молекуле направление оси вращения меняется не только после каждого оксидиазольного цикла, но еще и в каждом *мета*-ароматическом кольце на 60° . Поэтому эквивалентная цепь данного сополимера состоит из последовательности вращающихся отрезков $\Delta_1 (= \Delta)$, Δ_2 , Δ_2 , причем Δ_2 вдвое короче, чем Δ_1 .

Более частое и резкое изменение направления осей вращения вдоль цепи образца 3 по сравнению с образцом 2 приводит к двукратному уменьшению характеристической величины ДЛП его растворов $[n]/[\eta]$ и соответственно вдвое уменьшает равновесную жесткость A его молекулярной цепи.

Таблица 3

Структура повторяющегося звена, приведенная анизотропия и длина сегмента А некоторых полимерных молекул, содержащих циклы в цепи

Образец, №	Структурная формула	$[\eta] \cdot 10^{10}$, $\text{dL} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$	$A, \text{\AA}$
1		380	1200
2		190	570
3		95	290
4		130	400
5		70	210
6		50	150

Аналогичные изменения можно проследить в ряду полифениленхиноксалинов (образцы 4–6).

В молекуле образца 4 поворот оси вращения на 60° происходит в каждом хиноксалиновом цикле, т. е. дважды в повторяющемся звене цепи. Экспериментальное значение A для этого полимера в 1,5 раза меньше, чем у образца 2, хотя длины отрезков Δ эквивалентных цепей одного порядка для образцов 2 и 4. Различие в равновесной жесткости, очевидно, связано с тем, что углы поворота осей в цепи образца 4 (60°) значительно больше, чем в цепи образца 2 (36°).

Полимер 5 отличается от 4 тем, что в повторяющемся звене его цепи появляются дополнительно две связи вращения под углом 60° каждая за счет введения в цепь кислородного мостика и фенильного цикла в *мета*-положении. Это приводит к почти двукратному уменьшению $[n]/[\eta]$ и равновесной жесткости молекулярной цепи образца 5 по сравнению с образцом 4.

Полимер 6 отличается от 5 наличием кислородного мостика между двумя хиноксалиновыми гетероцикликами, что создает в цепи дополнительную связь вращения под углом 60° . В соответствии с этим ДЛП и жесткость молекулярной цепи снижаются по сравнению с образцом 5.

Данные табл. 3 иллюстрируют эффективность метода ДЛП для характеристики конформационных свойств молекул гетероцепенных ароматических полимеров, нерастворимых в обычных органических растворителях.

В структурном аспекте эти данные показывают, как введение в полимерную молекулу атомных групп, изменяющих направление вращения в молекулярной цепи, приводит к увеличению равновесной гибкости цепи. В соответствии с этим предельным случаем структуры с наибольшей возможной равновесной жесткостью является молекулярная цепь, в которой все оси вращения взаимно параллельны. Именно этот случай осуществляется в молекулах *пара*-ароматических полиамидов.

Для всех этих молекул существенно регулярно-последовательное чередование связей с относительно свободным вращением и связей с зафиксированной компланарной *транс*-структурой. Именно этими особенностями структуры *пара*-ароматических полиамидов объясняется их уникальная способность к образованию лиотропных жидких кристаллов, равно как и свойства сверхвысокомодульных волокон на их основе [20].

Аналогичная ситуация хорошо известна в области термотропных жидких кристаллов, где нормальные алифатические кислоты даже с длинной алкильной цепью не нематогены, тогда как в алифатических диеновых кислотах легко осуществляется устойчивая нематическая мезофаза [44].

Аналогия между молекулами *пара*-ароматических полиамидов и жидкокристаллическими системами может быть продолжена и далее. Как непосредственно видно из рис. 10, *a*, в молекулах ППФТФА (и других аналогичных полиамидов) имеет место высокоорганизованный внутримолекулярный одноосевой ориентационный дальний порядок (вдоль оси x), а также координационный (трансляционный) дальний порядок вдоль x -координаты, тогда как в перпендикулярной плоскости (yz) ни ориентационного, ни трансляционного дальнего порядка нет. Как известно, такой тип упорядоченности характерен для смектической мезофазы. Поэтому мы имеем все основания характеризовать молекулы ППБА, как молекулы с внутримолекулярным квазисмектическим порядком. На примере *пара*-ароматических полиамидов мы имеем наглядную иллюстрацию того, как не только надмолекулярная структура полимера, но и основные свойства изделий на его основе (высокоориентированное волокно) [20] определяются и обеспечиваются его внутримолекулярной структурой и организацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2, 1934.
2. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
4. Н. В. Погодина, К. С. Поживилко, Х. Даутценберг, К. И. Линов, Б. Филипп, Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б18, 851, 1976.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
7. К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А11, 1362, 1969.
8. К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А13, 253, 1971.
9. В. Н. Цветков, Makromolek. Chem., 160, 1, 1972.
10. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов и др., Высокомолек. соед., А15, 400, 1973.
11. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Europ. Polymer J., 9, 27, 1973.
12. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., А17, 2493, 1975.
13. R. S. Saunders, J. Polymer Sci., A2, 3765, 1964; A3, 1221, 1965.
14. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
15. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Докл. АН СССР, 224, 112, 1975.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
17. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Ф. М. Алиев, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971; 10, 55, 1974.
18. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, И. Н. Штеникова, Europ. Polymer J., 11, 37, 1975.
19. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А18, 395, 1976.
20. W. B. Black, J. Macromolec. Sci., A7, 3, 1973.
21. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев и др., Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
22. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956; Tetrahedron, 13, 219, 1961.
23. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев и др., Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
24. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
25. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А9, 1249, 1967.
26. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А13, 2251, 1971.
27. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 111, 1976.
28. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед. (в печати).
29. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
30. H. Jamakawa, M. Fudji, Macromolecules, 6, 407, 1973.
31. H. Jamakawa, M. Fudji, Macromolecules, 7, 128, 1974.
32. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
33. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.
34. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
35. М. Г. Витовская, С. В. Бушин и др., Высокомолек. соед., Б18, 588, 1976.
36. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
37. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, Докл. АН СССР, 224, 1365, 1975.
38. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
39. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p.420.
40. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.
41. U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, J. Polymer Sci., 7, A-2, 515, 1969.
42. G. Allegra, Polymer Engng Sci., 15, 207, 1975.
43. H. Stuart, Die Physik d. Hochpolymeren, b. I, Berlin, 1952.
44. W. Maier, K. Markau, Z. phys. Chem., 28, 1901, 1961.