

УДК 541.64 : 539.2

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

*A. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева,  
Ю. А. Толкачев*

Проведен конформационный анализ молекулярной и кристаллической структуры жесткокепчного ароматического полиамида поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА). Результаты расчета хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Выявлены структурные особенности цепи ПФТА, определяющие поведение этой системы в концентрированных растворах в  $H_2SO_4$ . Установлено сильное влияние межмолекулярных взаимодействий на молекулярную подвижность, которое является одной из основных причин высокой термической стабильности ПФТА.

Поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) является одним из наиболее интересных представителей класса ароматических полиамидов. Этот полимер обладает высокой тепло- и термостойкостью [1], высокой анизотропией формы макромолекулы и способностью образовывать жидкокристаллическое состояние в концентрированных растворах [2]. На основе ПФТА получены термостойкие волокна [2, 3] с рекордными для органических полимеров значениями прочности (до 300 кГ/мм<sup>2</sup>) и начально-го модуля (до 18 000 кГ/мм<sup>2</sup>). Эти обстоятельства предопределяют высокий интерес исследователей и технологов к ПФТА и подобным системам.

В данной работе проведено теоретическое исследование конформационных и структурных особенностей ПФТА.

Для расчетов использовали метод атом-атомных взаимодействий с применением универсальных полуэмпирических потенциалов, описывающих электронное отталкивание, и ван-дер-ваальсово притяжение валентно не связанных атомов

$$U(r_{ij}) = K \cdot \exp(-\alpha r_{ij}) - K' \cdot r_{ij}^{-6} \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между атомами,  $K$ ,  $K'$  и  $\alpha$  – эмпирические постоянные с численными значениями, предложенными Дашевским [4]. Потенциалы выражения (1) были успешно использованы при расчетах конформаций как алифатических, так и ароматических молекул [4–6].

Согласно работам [7, 8], было принято плоскостное строение амидной группировки. При определении межатомных расстояний исходили из структурных данных, представленных на рис. 1; валентные углы и длины связей выбирали в соответствии с параметрами, определенными для ацетанилида [9] и бензамида [10, 11].

Повторяющееся звено ПФТА может быть представлено в виде четырех чередующихся плоских амидных групп и фениленовых колец. Расчеты показали незначительное влияние (в пределах 0,1 ккал/моль) на конформационную энергию молекулы ПФТА взаимодействий соседних амидных групп. Поэтому потенциальную энергию вращения вокруг каждой из четырех связей определяли взаимодействием двух ближайших плоских группировок, что в свою очередь приводило к независимости вращения по связям  $C_{ap}-N$  (углы  $\phi$ ) и связям  $C_{ap}-CO$  (углы  $\psi$ ).

Расчет конформационных поверхностей вращения по углам  $\phi$  и  $\psi$  проводили по следующему выражению, например, для связи  $C_{ap}-N$

$$U(\phi) = \sum_{i < j} U(r_{ij}) + U_{0\phi}/2(1 - \cos 2\phi) \quad (2)$$

Первый член в уравнении (2) учитывает стерическое взаимодействие, а второй представляет собой двукратный торсионный потенциал [12], определяемый в основном делокализацией  $\pi$ -электронной плотности на соответствующих связях.  $U_{\text{оф}}$  характеризует максимальную величину торсионной составляющей.

В связи с отсутствием достоверных данных по величинам торсионных составляющих для связей  $C_{\text{ар}}-\text{N}$  и  $C_{\text{ар}}-\text{CO}$  расчеты проводили с различными значениями  $U_{\text{оф}}$  и  $U_{\text{ооф}}$  (от 4 до 10 ккал/моль).

Выполненные расчеты позволили установить ряд важных фактов. Было показано, что резонансным эффектом, стремящимся оставить амид-

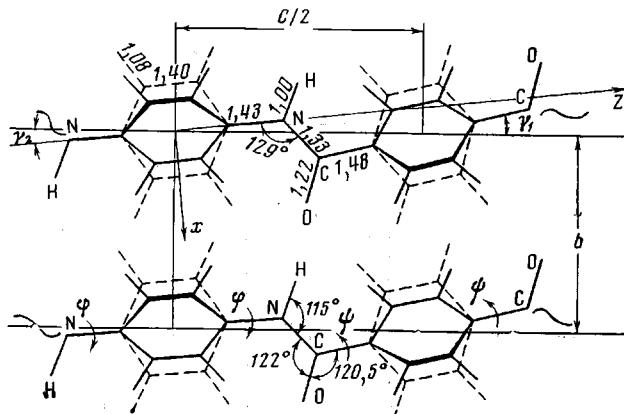


Рис. 1. Фрагмент структурной ячейки ПФТА. Проекция в плоскости  $bc$  с геометрическими параметрами мономерного звена.

ные и фениленовые группы в одной плоскости ( $\phi, \psi=0^\circ$ ) противостоят стерические взаимодействия, для которых в свою очередь наблюдается пологий минимум в области  $\phi, \psi=90^\circ$ . Учет обоих взаимодействий в результате дает симметричную зависимость потенциальной энергии с двумя равноправными минимумами (рис. 2). Положение минимумов, естественно, зависит от величин торсионных составляющих. Увеличение  $U_{\text{оф}}$  от 4 до 10 ккал/моль смещает конформационный минимум с  $35$  до  $20^\circ$ , что свидетельствует о нарушении копланарности фениленовых колец и амидных группировок. В связи с этим представляются малообоснованными объяснения специфических свойств ПФТА только с позиции копланарности звеньев [13] или использование копланарной модели в структурных расчетах [14].

Значения величин  $U_{\text{оф}}$  и  $U_{\text{ооф}}$  выбирались с учетом данных из работ [15, 16], а также на основании конформационного анализа ацетанилида [9], бензамида [10, 11] и терефталамида [17]. Окончательно было установлено, что  $U_{\text{оф}}$  и  $U_{\text{ооф}}$  лежат в интервале 4–6 ккал/моль.

На рис. 2 представлены результаты расчета независимых кривых заторможенного вращения плоскостных звеньев в изолированной цепи ПФТА для  $U_{\text{оф}}=5$  и  $U_{\text{ооф}}=6$  ккал/моль с учетом стерических взаимодействий. Конформационные поверхности по  $\phi$  и  $\psi$  почти совпадают, область минимумов энергий приходится на  $\phi=\psi=\pm(30-35)^\circ$  и  $(180^\circ-\phi)$ .

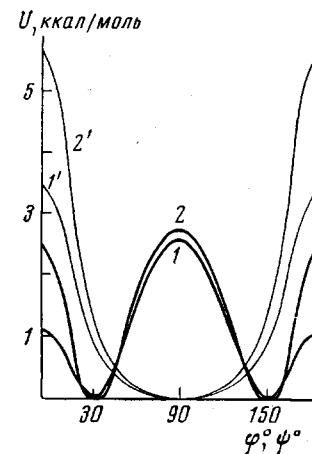


Рис. 2. Потенциальные кривые вращения по связям  $C_{\text{ар}}-\text{NH}$  и  $C_{\text{ар}}-\text{CO}$   
1, 2 — с учетом торсионного вклада ( $U_{\text{ар}}=5$ ,  $U_{\text{оар}}=6$  ккал/моль), 1', 2' — без учета торсионного вклада

Комбинируя набор четырех независимых углов вращения ( $\phi_1$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\phi_2$ ), для повторяющегося звена ПФТА может быть получено большое число энергетически эквивалентных конформаций. Однако если исходить из условия трансляционной подобности вдоль полимерной цепи в кристаллической решетке, то можно выделить всего шесть независимых конформаций, представленных в табл. 1.

Таблица 1  
Рассчитанные конформации ПФТА в кристаллической решетке \*

Конформация	$\Phi_1^\circ$	$\Psi_1^\circ$	$\Psi_2^\circ$	$\Phi_2^\circ$
<i>Транс</i>				
	30	30	-30	-30
	30	-30	30	-30
	30	-30	-30	30
<i>Цис</i>				
	30	30	150	-30
	30	-30	-150	-30
	30	-30	150	30

\* К — фениленовые кольца, А — амидные группы.

Для *транс*-конформации период идентичности *C* составляет 13,0 Å, в то время как для *цис*-конформации — 12,4 Å (рис. 3). Первая *транс*-конформация (табл. 1) совпадает с конформацией ПФТА в кристаллической решетке, определенной Нортхольтом [18] с периодом 12,9 Å, что свидетельствует о корректности проведенных расчетов и обоснованности выбора  $U_{\Phi}$  и  $U_{\phi\phi}$ , а также указывает на определяющее влияние конформации изолированной цепи при формировании кристаллических ассоциатов [5].

Как видно из рис. 2, величина барьеров для заторможенного вращения в изолированной молекуле ПФТА лежит в пределах 2,6—2,8 ккал/моль, что является свидетельством отсутствия аномальных препятствий заторможенного вращения фениленовых звеньев ПФТА, например в сильно разбавленных растворах. Однако известно [2], что ПФТА обладает высокой анизотропией формы в концентрированных сер-

нокислотных растворах, что справедливо связывается с высокой жесткостью полимерной цепи. Объяснение этому основывается не на эффектах внутримолекулярного сопряжения [13, 14], а на геометрической симметрии цепи, состоящей из последовательно чередующихся плоских 1,4-замещенных фениленовых колец и плоских *транс*-амидных групп. Переход в свернутую конформацию такой системы возможен только лишь за счет значительных деформаций валентных углов связей по цепи или нарушения

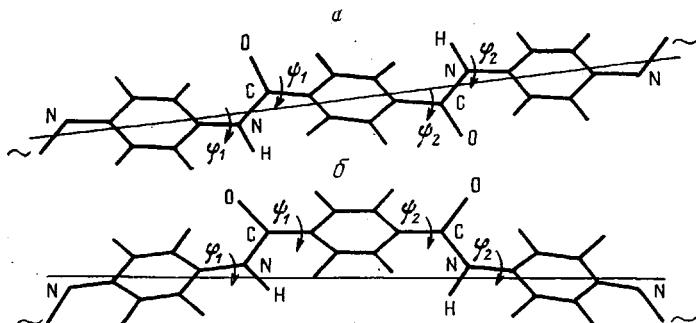


Рис. 3. *Транс*- (а) и *цис*-конформации (б) элементарного звена ПФТА

жесткости плоскостного характера амидных групп. Большие энергетические препятствия, необходимые для этого, и создают аномальную высокую жесткость цепи ПФТА и ряда других полностью 1,4-замещенных полимерных систем.

Жесткость ПФТА в конденсированном состоянии может быть объяснена с точки зрения структурно-кинетической модели, основные положения которой изложены в работах [19]. Используя известные параметры кристаллической решетки ПФТА [18], а также то, что решетка стабили-

Таблица 2

Взаимодействия двух фениленовых колец ( $\text{ккал}/\text{моль}$ ) в структурной ячейке ПФТА

Угол поворота, град	$U_{1,2}$				$U_{1,3}=U_{2,3}$		$U_{1,4}$ ( $\gamma=0^\circ$ )	$U_{\text{яч}}$		
	асинхронное вращение		синхронное вращение		$U_{1,3}=U_{2,3}$			$U_{\text{яч}}$		
	$\varphi$	$\psi$	а	б	а	б		а	б	
0	262,7	88,75	262,7	88,75	-1,96	-1,96	-0,08	--	--	
5	245,4	83,93	182,4	71,45	-1,99	-1,98	-0,08	--	--	
10	199,2	70,84	69,42	39,00	-2,06	-2,06	-0,08	--	--	
15	139,2	52,97	18,28	15,36	-2,18	-2,18	-0,09	27,66	21,82	
20	82,68	34,57	2,85	3,79	-2,32	-2,32	-0,09	1,94	-1,88	
25	40,84	19,11	-1,29	-0,68	-2,46	-2,46	-0,10	-12,62	-11,40	
30	15,97	8,28	-2,22*	-2,01	-2,52*	-2,52*	-0,10	-14,72*	-14,30*	
35	3,98	2,01	-2,22*	-2,18*	-2,45	-2,42	-0,11	-14,46	-14,26	
40	-0,65	-0,92	-1,98	-2,00	-2,18	-2,11	-0,12	-12,98	-12,68	
45	-1,95	-1,92	-1,71	-1,75	-1,73	-1,60	-0,14	-10,62	10,18	
50	-2,03*	-2,02*	-1,48	-1,52	-1,22	-1,00	-0,15	-8,14	-7,34	
55	-1,78	-1,82	-1,29	-1,34	-0,81	-0,50	-0,17	--	--	
60	-1,50	-1,55	-1,14	-1,19	-0,63	-0,24	-0,19	--	--	
65	-1,26	-1,32	-1,03	-1,08	-0,70	-0,27	-0,22	--	--	
70	-1,09	-1,14	-0,95	-0,99	-0,92	-0,48	-0,25	--	--	
75	-0,96	-1,01	-0,89	-0,93	-1,19	-0,77	-0,28	--	--	
80	-0,88	-0,92	-0,85	-0,89	-1,41	-1,02	-0,30	--	--	
85	-0,83	-0,87	-0,82	-0,86	-1,55	-1,18	-0,32	--	--	
90	-0,82	-0,86	-0,82	-0,86	-1,59	-1,23	-0,33	--	--	

\* Отмечены минимальные значения конформационной энергии.  
Примечание. а —  $\gamma=6^\circ$ ; б —  $14^\circ$ .

зирована водородными связями, в данной работе были рассчитаны некоторые энергетические эффекты межмолекулярных взаимодействий.

Вычисление проводили в атом-атомном приближении с учетом реальных углов разориентаций осей 1,4-фениленовых колец с осью текстуры  $c$ ,  $\gamma_1=14$  и  $\gamma_2=6^\circ$  (рис. 1), что соответствует продольным смещениям центров колец на 1,25 (остаток кислоты) и 0,54 Å (остаток диамина).

Рис. 4. Упаковка фениленовых колец в ячейке ПФТА. Сплошные линии — кольца в терефталевых, пунктир — в диаминных фрагментах

Рис. 5. Два устойчивых расположения (I — 30, II — 150°) фениленовых колец в слое и потенциальная кривая их заторможенного вращения для терефталевого фрагмента без учета (пунктир) и с учетом (сплошная линия) межмолекулярного  $U_{1,2}$ -взаимодействия

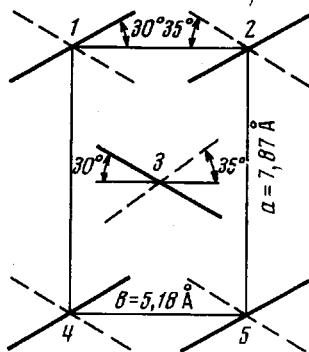


Рис. 4

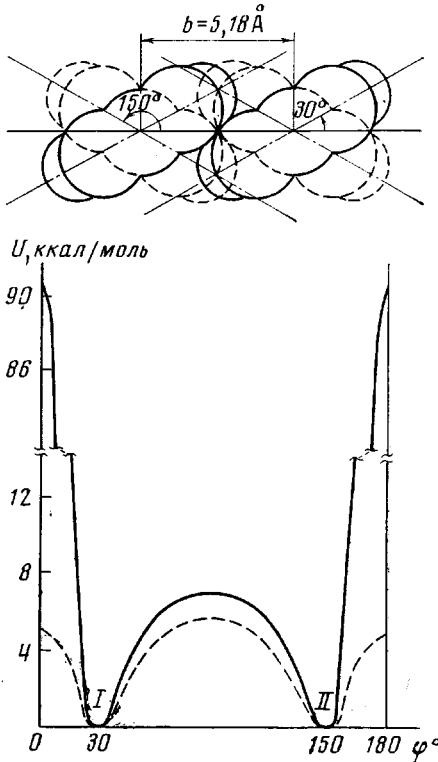


Рис. 5

Учет взаимодействий двух диаминных или двух терефталевых фениленовых колец элементарной кристаллической ячейки ПФТА в общем виде можно выразить как

$$U_{\text{av}}(\varphi) = \sum_{n,m=1}^3 U_{n,m}(\varphi) + 2U_{1,2}(\varphi), \quad (3)$$

где  $U_{n,m}(\varphi) = \sum_{i< j} U(r_{ij})$ ;  $n$  и  $m$  — полимерные цепи в ячейке ПФТА, равные 1—5 (рис. 4).

Из табл. 2 видно, что для случая асинхронного движения фениленовых звеньев, взаимодействия  $U_{1,2}$  возмущают внутримолекулярную конформацию ПФТА. Далее, как показано в работе [20], асинхронные движения в подобных системах вряд ли возможны. Поэтому расчет всех взаимодействий был выполнен для случая синхронного вращения фениленовых колец, расположенных в направлении реализации водородных связей.

Для взаимодействий  $U_{1,2}$  ( $b=5.18$  Å) получаются симметричные зависимости потенциальной энергии от угла синхронного вращения колец (рис. 5), причем наибольшего внимания заслуживает резко возрастающая ветвь. Ее происхождение связано с эффектом межмолекулярного тормо-

жения, обусловленного проявлением сил отталкивания при перекрывании электронных облаков атомов С и Н соседних фениленовых колец. Межмолекулярное торможение усиливает нарушение планарности соседних фениленовых и амидных групп. Рассчитанные барьеры межмолекулярного торможения составляют: для кислотных остатков ( $\gamma_1=14^\circ$ )  $U_{1,2}(\phi)=91 \text{ ккал/моль}$ , для диаминных — ( $\gamma_2=6^\circ$ )  $U_{1,2}(\phi)=265 \text{ ккал/моль}$ .

Как видно из табл. 2, вкладом взаимодействия  $U_{1,4}$  можно пренебречь, а равные взаимодействия  $U_{1,3}$  и  $U_{2,3}$  не вызывают заметного торможения звеньев, однако вносят значительный вклад в энергию когезии кристаллической ячейки ПФТА.

Из-за наличия сильного межмолекулярного торможения в ароматических полиамидах *пара*-структуры возможны крутильные колебания фениленовых звеньев лишь небольшой амплитуды. Рассчитанные величины ограниченных амплитуд составляют  $15-20^\circ$ . Именно в таких пределах, согласно данным ЯМР, наблюдается ограничение амплитуды крутильных колебаний фениленовых звеньев в модельном дианилиде терефталевой кислоты [20].

Проведенный анализ всех взаимодействий позволил установить ряд существенных деталей. Так, конформация ПФТА в решетке близка к равновесной конформации изолированной цепи, что уже было отмечено выше. Определяющей формой молекулярного движения являются синхронные крутильные колебания фениленовых звеньев.

Высокие значения межмолекулярного торможения служат основной причиной сильной заторможенности, жесткости и высоких термических свойств ПФТА. Согласно работам [21, 22], температуры стеклования  $T_c$  и плавления  $T_{\text{пл}}$  ПФТА лежат в пределах  $345-385$  и  $500-560^\circ$  соответственно. Естественно, величины  $U_{1,2}(\phi)$  и  $U_{1,2}(\psi)$  вблизи  $T_{\text{пл}}$  будут меньше указанных выше вследствие теплового расширения решетки. Китайгородский [6] отмечает, что коэффициент линейного расширения кристалла вдоль направления водородных связей должен иметь небольшое значение. Действительно, коэффициенты линейного расширения решеток поли-*e*-капроамида и полигексаметиленадипинамида вдоль оси *b* составляют:  $62 \cdot 10^{-6}$  и  $21 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  соответственно [23]. Если для ПФТА принять наибольшее из этих значений  $\alpha_b=62 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , то  $U_{1,2}(\phi=0^\circ)$  и  $U_{1,2}(\psi=0^\circ)$  при  $500^\circ$  получаются равными 50 и 127 ккал/моль, т. е. и с учетом теплового расширения решетки барьеры межмолекулярного торможения для ПФТА оказываются весьма значительными.

ПФТА относится к жесткоцепным полимерам, которые образуют при определенных условиях жидкокристаллические анизотропные растворы. Так, ПФТА переходит в жидкокристаллическое состояние в растворах конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2, 3]. Самоупорядочение частиц растворенного и диспергированного вещества, а также его расплава, было отмечено ранее [24].

Одной из основных причин возможности самоупорядочения и появления жидкокристаллического состояния как у низкомолекулярных веществ, так и полимеров, является высокая асимметрия их молекул [25, 26]. По данным работы [27], изомерный ПФТА поли-*n*-бензамида (ПБА), способный также переходить в жидкокристаллическое состояние, имеет величину сегмента Куна  $\sim 2000 \text{ \AA}$ , в то время как для гибкоцепных полимеров эта величина составляет длину нескольких единиц мономерных звеньев.

Можно назвать еще две причины, способствующие образованию жидкокристаллических ассоциатов. Это, во-первых, относительно небольшие величины барьеров заторможенного вращения звеньев изолированной цепи ( $\sim 3 \text{ ккал/моль}$ ), что благоприятствует взаимовыгодному расположению фениленовых колец в формирующем ассоциате, и, во-вторых, конкурентноспособность при формировании решетки ван-дер-ваальсовых взаимодействий по сравнению с водородными связями. По данным табл. 1, вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий в энергию кристаллической

ячейки составляет 7,2 ккал/моль фениленовых звеньев. По данным Банна [28], энергия когезии, приходящаяся на одно фениленовое кольцо, составляет 3,9 ккал/моль. Полученное расхождение обусловлено в первую очередь плотной упаковкой фениленовых звеньев в решетке ПФТА. Учитывая, что энергия водородной связи находится в пределах 4–6 ккал/моль [7], следует сделать вывод о соизмеримости энергий вандер-ваальсовых и водородных связей. Это означает выгодность параллельно-слоевой организации фениленовых звеньев в ассоциате ПФТА, и именно по такому принципу формируется кристаллическая решетка.

Явления образования жидкокристаллического состояния и возможность получения анизотропных растворов ПФТА в  $H_2SO_4$  и ПБА в диметилацитамиде интересны и имеют большое практическое значение. Они способствуют получению ориентированных полимерных систем, обладающих крайне высокими значениями прочности на разрыв и начального модуля.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
28 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
2. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
3. Пат. США 3562380, 1971; 3637606, 1972.
4. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
5. В. Г. Дащевский, И. О. Муртазина, Теоретические аспекты конформации макромолекул. Серия «Высокомолекулярные соединения. Итоги науки», ВИНИТИ, 1970, стр. 6.
6. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.
7. Дж. Пиментал, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
8. М. В. Robin, F. A. Bovey, H. Basch, The Chemistry of Amides, N. Y., 1970.
9. C. J. Brown, D. E. C. Corbridge, Acta Crystallogr., 7, 711, 1954.
10. B. R. Renfold, J. C. B. White, Acta Crystallogr., 12, 130, 1959.
11. C. C. F. Blake, R. W. N. Small, Acta Crystallogr., B28, 2201, 1972.
12. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
13. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Т. Пименов, Высокомолек. соед., A11, 1491, 1969.
14. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 822, 1971.
15. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
16. А. Е. Tonelli, J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed., 11, 441, 1973.
17. R. E. Cobbleldick, R. W. N. Small, Acta Crystallogr., B28, 2893, 1972.
18. M. G. Northolt, J. J. van Aarsten, J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed., 11, 333, 1973; M. G. Northolt, Europ. Polymer J., 10, 799, 1974.
19. Е. П. Краснов, Препринт Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1974, т. 1, стр. 118.
20. Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A17, 2091, 1975.
21. K. Kuze, S. Miwa, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
22. E. Butta, S. de Petris, M. Pasquini J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969; Europ. Polymer J., 7, 387, 1971.
23. J. H. Wakelin, A. Sutherland, L. R. Beck, J. Polymer Sci., 42, 278, 1960.
24. G. M. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, N. Y., 1962.
25. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, «Наука», 1966.
26. С. П. Папков, Теория формирования химических волокон, Сб. трудов, Мытищи, 1975, стр. 47.
27. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенников, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
28. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.