

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1979

УДК 541.64:539.199

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

*Степаньян А. Е., Краснов Е. П., Лукашева Н. В.,
Халатур П. Г.*

Методами атом-атомных полуэмпирических потенциалов и статистической механики проведены конформационные исследования поли-*m*-фениленизофталамида в разбавленном растворе и в кристаллическом состоянии. В результате конформационно-статистических расчетов установлены основные структурные и энергетические факторы, определяющие высокую равновесную гибкость полимерной цепи и поведение поли-*m*-фениленизофталамида в разбавленных растворах. В кристалле полимера определены две возможные конформации, отвечающие условиям трансляционной периодичности и минимуму энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Обнаружено согласие расчетных данных с экспериментальными.

Физико-механическое поведение и процессы структурообразования ароматических полiamидов определяются спецификой межмолекулярных взаимодействий и конформационными особенностями макромолекул [1–3].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование молекуллярной и кристаллической структуры поли-*m*-фениленизофталамида.

Как и в работе [4], в которой исследовали конформационные особенности поли-*n*-фенилентерефталамида, количественный расчет внутри- и межмолекулярных взаимодействий для поли-*m*-фениленизофталамида проводили с использованием потенциалов «ехр-6» с параметризацией [5] с учетом торсионных составляющих для связей вращения $C_{ap}-N$ (углы ϕ) и $C_{ap}-CO$ (углы ψ), разделяющих плоскостные фениленовые и амидные звенья (рис. 1). Величины длин связей и валентных углов в цепи полимера, согласно [4], приняты: $l_{C_{ap}-C_{ap}}=1,40 \text{ \AA}$; $l_{C_{ap}-H}=1,08 \text{ \AA}$; $l_{C_{ap}-N}=1,43 \text{ \AA}$; $l_{C_{ap}-CO}=1,48 \text{ \AA}$; $l_{C-O}=1,33 \text{ \AA}$; $l_{C-O}=1,22 \text{ \AA}$; $l_{N-H}=1,00 \text{ \AA}$; все валентные углы в кольцах по 120° , $\angle C_{ap}NC_{am}=120^\circ$; $\angle C_{ap}C_{am}N=117,5^\circ$.

Электростатические взаимодействия ближайших по цепи амидных групп, оценку которых проводили на атомных зарядах, взятых из работы [6], и диэлектрической постоянной $\epsilon=3$, оказывают незначительное влияние (в пределах $0,4 \text{ ккал/моль}$) на конформационную энергию и могут быть опущены при рассмотрении поведения молекул полимера в разбавленных растворах.

Конформационные карты, характеризующие вращения вокруг соседних связей в цепи поли-*m*-фениленизофталамида, имеют симметричный вид (рис. 2) и свидетельствуют о независимом внутреннем вращении вокруг связей $C_{ap}-N$ и $C_{ap}-CO$. Независимые сечения в направлении изменения угла ϕ или ψ выявляют четыре энергетически равноправных минимума в области $\phi \approx \psi = \pm 30^\circ - 35^\circ$ и $(180^\circ - \phi)$. Аналогичные результаты были получены в работе [7] при исследовании внутреннего вращения в соединении $PhCONHPh$ квантовохимическим методом ЕНТ. Из рис. 2 видно, что барьеры заторможенного вращения для обеих связей не превышают 3 ккал/моль , что указывает на высокую кинетическую подвижность полимерной цепи. О значительной лабильности макромолекулы поли-*m*-фениленизофталамида свидетельствует также большой набор эквивалентных конформаций, равный 4^N , где N – число независимых связей

вращения. Для элементарного звена поли-*m*-фениленизофталамида с четырьмя связями вращения (ϕ_1 , ψ_1 , ϕ_2 , ψ_2) в pivotально-изомерном приближении имеется 256 энергетически эквивалентных конформаций.

Равновесная гибкость макромолекул поли-*m*-фениленизофталамида в разбавленных растворах может быть описана [2, 6] характеристическим отношением \hbar^2/M и статистическим сегментом Куна $A=\hbar^2/L$, где \hbar^2 – усредненный по всем возможным конформациям цепи квадрат расстояния между ее концами, M – молекулярная масса макромолекулы, L – контур-

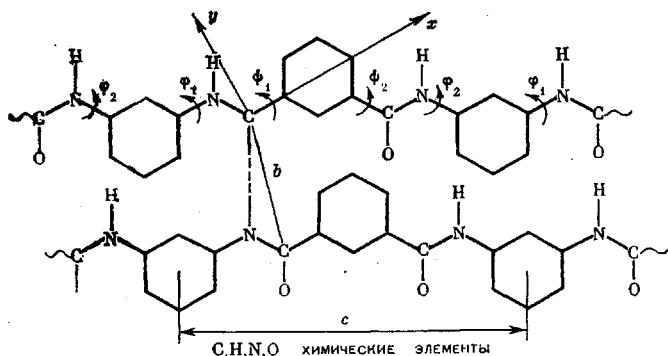


Рис. 1. Структурный фрагмент двух соседних цепей поли-*m*-фениленизофталамида, соединенных общей водородной связью (b – расстояние между цепями, c – длина мономерного звена)

ная длина цепи. Задача сводится к вычислению \hbar^2 . При этом вращения по связям цепи полимера характеризуются матрицами G [6], учитывающими длины связей и валентные углы между ними, а также возможную заторможенность вращения усредненными параметрами

$$\overline{\cos \phi} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \phi e^{-\Delta E(\phi)/kT} d\phi}{\int_0^{2\pi} e^{-\Delta E(\phi)/kT} d\phi} \quad (1)$$

и $\overline{\sin \phi}$, который определяется аналогично выражению (1). Если для амидных связей $\text{OC}\equiv\text{NH}$ $\cos \phi=1$ и $\sin \phi=0$, то для остальных связей невозмущенной молекулы поли-*m*-фениленизофталамида $\cos \phi=\sin \phi=0$, что отвечает свободному внутреннему вращению вокруг связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{N}$ и $\text{C}_{\text{ap}}-\text{CO}$ [2]. Этот результат обязан наличию у фениленовых колец осей вращения второго порядка, приводящих в отсутствие корреляций вращений вокруг соседних связей к симметричному виду конформационных кривых. Однако, как показывает расчет, в отличие от $\cos \phi$ $\sin \phi=0$ при различного рода нарушениях симметрии и энергетики конформационной кривой в области изменения ϕ от 0 до 180° . Поэтому $\cos \phi$ остается единственным параметром, учитывающим эффективную заторможенность вращения.

Для невозмущенной цепи поли-*m*-фениленизофталамида получены следующие результаты: $\hbar^2/M=1,03 \text{ \AA}^2/\text{г-моль}$ и $A_f=20 \text{ \AA}$. Здесь f – индекс свободного вращения. Эти показатели близки тем же характеристикам для обычных гибкоцепных полимеров [8] и указывают на высокую равновесную гибкость полимерной цепи. Проведенные расчеты показали [9], что основным фактором, определяющим равновесную гибкость поли-*m*-фениленизофталамида, является присоединение амидных групп к фениленовым кольцам в *meta*-положении, т. е. взаимная ориентация связей вращения

на кольцах под углом 120° . Фениленовые кольца в полимере играют роль гибких шарнирных сочленений. Однако при переходе от 1,3- к 1,4-замещению фениленовых колец в цепи поли-*n*-фениленфталамида этот фактор гибкости полностью исчезает и резко возрастают величины $\bar{h}^2/M = 50 \text{ \AA}^2/\text{г-моль}$ и $A_f = 918 \text{ \AA}$. В молекуле поли-*n*-фениленфталамида основным источником уменьшения скелетной жесткости является неравенство

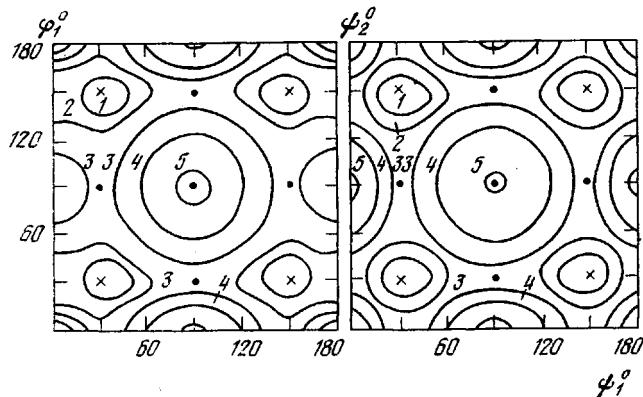


Рис. 2. Потенциальные поверхности вращения вокруг соседних связей изолированной цепи поли-*m*-фениленизофталамида. Крестики – минимумы энергии; точки – энергетические максимумы; цифры у кривых – значения энергий (ккал/моль), отсчитываемые от минимума

валентных углов при атомах азота и углерода амидных групп [2, 10], в то время как гибкость поли-*m*-фениленизофталамида от этого фактора зависит слабо [9].

Отметим, что наибольшее из известных экспериментальных значений A , найденных из гидродинамических исследований поли-*m*-фениленизофталамида в разбавленных растворах H_2SO_4 , DMA и DMA+LiCl [11–13], составляет 50 \AA и в 2,5 раза превышает расчетную величину. Следует полагать, что возникающие при взаимодействии амидных групп с молекулами растворителя поляризационные и стерические эффекты приводят к проявлению эффективного торможения по каждой связи вращения. Как и ожидалось [1], с увеличением степени заторможенности $\cos \varphi$ возрастает и значение величины A . Согласие с экспериментом ($\sigma^2 = A/A_f = 2,5$) наблюдается при $\cos \varphi = 0,65$ и соответствует эффекту торможения по каждой связи $\Delta E \sim 1,2 \text{ ккал/моль}$. ΔE рассчитывали из выражения (1) при $T = 300^\circ\text{K}$ как разность энергий двух конформеров при $\varphi = 30^\circ$ и $\varphi = 150^\circ$. С увеличением температуры \bar{h}^2 уменьшается. Этот результат согласуется с экспериментально обнаруженным падением характеристической вязкости при увеличении температуры [13].

Важным этапом теоретического исследования является рассмотрение кристаллического состояния поли-*m*-фениленизофталамида. В работе [14] было установлено, что поли-*m*-фениленизофталамид в кристалле образует триклинную решетку с параметрами элементарной ячейки $a = b = 5,36 \text{ \AA}$; $c = 11,3 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 112^\circ 40'$ и $\gamma = 83^\circ 35'$. Близкие к данным параметрам значения были получены также в работе [15].

Нахождение конформации элементарного звена поли-*m*-фениленизофталамида в кристаллическом состоянии сводится в конечном счете к определению конкретного набора углов $(\varphi_1, \psi_1, \psi_2, \varphi_2)$. Корреляция между углами внутреннего вращения повторяющегося звена может быть установлена в результате учета кристаллического поля межмолекулярных атом-атомных взаимодействий и направленности водородных связей.

В настоящей работе был проведен расчет конформационных поверхностей синхронного вращения звеньев двух диаминных (φ_1, φ_2) и двух кислотных (ψ_1, ψ_2) фрагментов соседних цепей (рис. 1) при фиксированном расположении общей водородной связи. Две амидные группы, объединенные общей водородной связью, оставались неподвижными в плоскости, относительно которой проводился расчет конформационной энергии. Энергия межмолекулярного взаимодействия двух элементарных звеньев полим-фениленизофталамида в кристалле рассматривалась в виде $E(\varphi_1, \varphi_2)$.

Таблица 1

Конформации поли-*m*-фениленизофталамида, найденные в соответствии с условием (3)

Область	Конформации				Геометрические показатели, Å				E , ккал/моль
	φ_1^0	ψ_1^0	ψ_2^0	φ_2^0	z_1	z_2	c_1	$c_2/2$	
1	135	-135	45	-45	-1,44	-5,47	11,06	10,98	-7,7
2	45	-45	135	-135	-1,25	-5,10	11,06	10,98	-7,6
3	45	-45	-45	45	0,90	1,36	12,33	12,19	-8,3
4	135	-135	-135	135	1,31	3,02	9,93	9,85	-8,9

$\psi_1, \psi_2) = E_1(\varphi_1, \varphi_2) + E_2(\psi_1, \psi_2)$. Такая запись обусловлена короткодействующим характером невалентных и межмолекулярных взаимодействий.

Кроме энергетического подхода при определении конформации повторяющегося звена поли-*m*-фениленизофталамида в кристаллической решетке был проведен геометрический анализ, отправными посылками которого являются условия трансляционной подобности и полного водородного связывания

$$\varphi_1 + \psi_1 + \psi_2 + \varphi_2 = 0^\circ; \quad \varphi_1 + \varphi_2 = 0^\circ \text{ и } \psi_1 + \psi_2 \neq 0^\circ \quad (2)$$

Критериями трансляционной периодичности в кристалле поли-*m*-фениленизофталамида служили: а) сохранение длины периода с элементарного звена вдоль оси полимерной цепи; б) сохранение параллельности плоскостей фениленовых колец в цепи через одно. Поскольку первое кольцо исходного повторяющегося звена на рис. 1 было расположено в плоскости (x, y), то координаты z колец последующих звеньев цепи явились характеристиками их параллельности. При этом оказалось достаточным сравнить значения показателей c и z через одно и два повторяющихся звена (z_1 и z_2 , c_1 и c_2). В соответствии с условиями (2) геометрические показатели находили при одновременном изменении двух пар углов ($\varphi_1 + \psi_2$) и ($\psi_1 + \varphi_2$) с сохранением равенств $\varphi_1 + \varphi_2 = 180^\circ$ и $\psi_1 + \psi_2 = -180^\circ$.

В отличие от поли-*n*-фениленфталамида, как видно из рис. 1, для полим-фениленизофталамида условие планарности соседних по цепи амидных групп $\varphi_1 + \varphi_2 = -(\psi_1 + \psi_2) = 0^\circ$ не выполняется, так как приводит к реализации водородного связывания на 50%, что находится в противоречии с экспериментальными данными [14]. Если принять в записи условий (2) конкретное условие

$$\varphi_1 + \varphi_2 = -(\psi_1 + \psi_2) = 90^\circ; \quad \varphi_1 = -\psi_1 \quad (3)$$

и учесть четырехкратную симметрию потенциальной функции вращения вокруг связей изолированной цепи полим-фениленизофталамида, то приходим всего лишь к четырем из 256 возможных конформаций повторяющегося звена (табл. 1). В последнем столбце табл. 1 представлены энергии взаимодействия двух элементарных звеньев полим-фениленизофталамида, расположенных на расстоянии $b=5,36$ Å.

О существовании четырех конформаций, близких тем, что представлены в табл. 1, свидетельствует и соответствующее условию (3) сечение

рассчитанных энергетических поверхностей, которое приведено на рис. 3. Области конформаций 1 и 3 табл. 1 оказываются отделены от конформаций 2 и 4 барьерами межмолекулярного торможения звеньев в несколько сотен ккал/моль. Из расчета следует, что наряду со взаимодействиями фениленовых колец значительный вклад в величину этих барьеров вносят взаимодействия амидных групп с ближайшими кольцами соседней цепи.

Однако, как видно уже из табл. 1, выбор сечения (3) не приводит к кристаллическим конформациям, так как сопровождается значительными нарушениями трансляционной периодичности. Этому соответствуют также результаты полного расчета потенциальных поверхностей $(\varphi_1\varphi_2)$ и $(\psi_1\psi_2)$, проведенного на расстоянии $b=5,36 \text{ \AA}$ от общей водородной связи, фиксированной в направлении b . Если для углов φ_1 и ψ_1 при выборе оптимальных конформаций существуют достаточно узкие интервалы в области $\pm 30^\circ$ и $\pm 150^\circ$, то для углов φ_2 и ψ_2 , ответственных за движение амидных групп, обнаружена неопределенность, обязанная энергетической пологости в значительной области изменения этих углов. Поэтому окончательный выбор кристаллических конформаций звена поли-*m*-фениленизофталамида (табл. 2) был проведен по геометрическим критериям трансляционной подобности. Как видно из табл. 2, последние две конформации уступают первым двум как в энергии когезии, приведенной в последнем столбце, так и в энергии внутримолекулярных взаимодействий. Для первой и второй кристаллических конформаций энергетические минимумы внутри- и межмолекулярных взаимодействий совпадают, а сами конформации близки к экспериментально обнаруженным конформациям

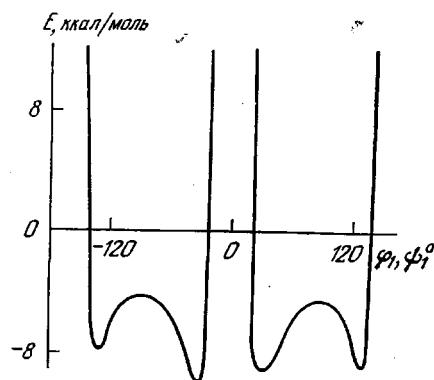


Рис. 3. Сечение конформационной поверхности межмолекулярных взаимодействий двух элементарных звеньев поли-*m*-фениленизофталамида в кристалле при условии (3)

Таблица 2

Конформации мономерного звена поли-*m*-фениленизофталамида в кристаллическом состоянии

Область	Конформации				Геометрические показатели, Å				E_i ккал/моль
	φ_1^0	ψ_1^0	φ_2^0	ψ_2^0	z_1	z_2	c_1	$c_2/2$	
1	155	-145	25	-35	-0,07	-0,13	11,24	11,21	-10,4
2	35	-25	145	-155	0,07	0,14	11,24	11,24	-10,3
3	140	-125	40	-55	-0,06	-0,06	11,21	11,21	-9,6
4	55	-40	125	-140	0,10	0,25	11,21	11,21	-8,0

[14, 15] с углами между плоскостями соседних по цепи амидных групп в $110\text{--}120^\circ$. Переход в кристалле от одной конформации к другой исключен, так как они разделены барьером более 100 ккал/моль. Для первой и второй конформации в кристалле величины энергии, приходящиеся на одно элементарное звено поли-*m*-фениленизофталамида, близки и с учетом двух водородных связей (~ 8 ккал/моль) составляют ~ 29 ккал/моль. Четыре угла вращения звена в кристалле оказываются завязанными по признаку эквивалентности слоев водородных связей кислотного и диаминного фрагментов ($a=b$) в сетчатом порядке с сохранением параллельно-слоевой упаковки фениленовых колец в кристаллографических направле-

ниях (100) и (010) триклинической кристаллической ячейки (рис. 4). Кристаллизация поли-*m*-фениленизофталамида в моноклинной ячейке исключается, поскольку необходимый для этого разворот на 90° соседних в цепи амидных и фениленовых звеньев [14] оказывается энергетически невыгодным. Следует отметить, что возможные изменения принятых длин связей и валентных углов не должны существенно повлиять на результаты проведенного конформационного анализа, так как значения ϕ и ψ останутся в области установленных минимумов. Как показали расчеты, вполне вероятно изменение валентного угла $\angle C_{\text{ap}}C_{\text{am}}N$ от $117^{\circ}5'$ до 120° , не нарушающее конформационной картины. Такой переход приводит к

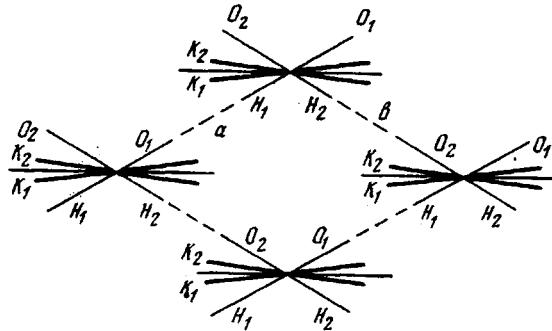


Рис. 4. Проекция кристаллической ячейки поли-*m*-фениленизофталамида на плоскость, перпендикулярную осям макромолекул (*K* – кольца, *O*-*H* – амидные группы повторяющегося звена)

увеличению длины периода идентичности *c* на $0,05 \text{ \AA}$ и, следовательно, к хорошему согласию периода рассчитанных конформаций с экспериментальным значением $c=11,3 \text{ \AA}$.

Кроме основной кристаллической формы в работе [16] сообщалось о возможности существования в аморфном и кристаллическом состояниях поли-*m*-фениленизофталамида свернутой складчатой формы, которая отличается от основной лучшей растворимостью. Наряду со складчатой конформацией молекулы этого полимера, геометрический расчет обнаруживает также спиральную конформацию при условии

$$\phi_1 + \phi_4 + \psi_2 + \psi_5 = 360^\circ, \quad \phi_1 = \psi_2; \quad \phi_2 = \psi_1 = 180^\circ - \phi_1 \quad (4)$$

с трансляционной периодичностью витка спирали через три повторяющиеся звена. Минимум энергии вандерваальсового притяжения, составляющий 18 ккал/моль на одно повторяющееся звено поли-*m*-фениленизофталамида в спирале, наблюдается при значении $\phi_1 \approx 30^\circ$, приводящем по условию (4) к конформации звена ($30^\circ, 150^\circ, 30^\circ, 150^\circ$). При этом расстояние между витками равно $3,4 \text{ \AA}$, а минимальное расстояние между амидными группами N и O, расположенными через три звена, составляет $r_{\text{N}-\text{O}} \approx 4,0 \text{ \AA}$, что указывает на возможную реализацию в спиралах крайне слабых водородных связей. Таким образом, результаты энергетического расчета свидетельствуют о предпочтительной кристаллизации поли-*m*-фениленизофталамида в основную форму с трехмерным порядком.

Судя по рассчитанным структурным показателям, поли-*m*-фениленизофталамид относится к разряду гибкоцепных полимеров. В связи с этим многие детали процесса структурообразования волокон из этого полимера являются типичными для процессов получения волокон из обычных гибкоцепных полимеров, а значения прочностных и упругих свойств волокон из поли-*m*-фениленизофталамида находятся на среднем уровне [17]: $p=70 \text{ кГ/мм}^2$ и $E=1400 \text{ кГ/мм}^2$. При осаждении из раствора поли-*m*-фениленизофталамид образует неориентированную аморфную структуру.

Эффективная ориентация может быть легко реализована при одноосной деформации волокна либо в среде пластификатора, либо при температуре выше T_c [18]. Высокая гибкость макромолекул обуславливает в этих условиях способность полимера к высокоэластичной деформации на 400%.

В результате проведенных исследований наряду со значительной энергией когезии обнаружено сильное межмолекулярное торможение звеньев, препятствующее переходу их в свободное вращение и резко ограничивающее число возможных конформаций цепи в кристалле. Сильные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные наличием в цепи фениленовых звеньев, оказывают решающее влияние на термическое и релаксационное поведение поли-*m*-фениленизофталамида.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических
волокон

Поступила в редакцию
1 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
3. Е. П. Краснов, А. Е. Степаньян, Ю. И. Митченко, Ю. А. Толкачев, Н. В. Лукашева, Высокомолек. соед., A19, 1566, 1977.
4. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A19, 628, 1977.
5. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
7. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 283.
9. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, П. Г. Халатур, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 77, Калинин, 1977, стр. 147.
10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976.
11. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, Докл. АН СССР, 224, 1365, 1975.
12. М. Г. Витовская, Э. Н. Астапенко, В. Я. Николаев, С. А. Диценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 691, 1976.
13. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.
14. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цвягин, В. А. Васильев, М. А. Дахис, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A17, 1560, 1975.
15. H. Kakida, Y. Chatani, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 427, 1976.
16. Пат. США 3287324, 1966.
17. W. B. Black, J. Macromolec. Sci., A7, 3, 1973.
18. Е. П. Краснов, В. С. Захаров, Химич. волокна, 1971, № 1, 48.

THE THEORETICAL STUDY OF THE CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLYMETHAPHENYLENE ISOPHTHALAMIDE

Stepanjan A. E., Krasnov E. P., Lukasheva N. V., Khalatur P. G.

Summary

The conformational investigations of poly-*m*-phenylene isophthalamide in dilute solution and crystalline state have been carried out using the methods of atom-atomic half-empirical potentials and statistical mechanics. As a result of the conformational statistical calculations, the main structural and energetic factors have been found defining the high equilibrium elasticity of polymeric chain and the behavior of poly-*m*-phenylene isophthalamide in dilute solutions. Two possible configurations have been determined in polymer, responsible for the conditions of translational periodicity and the minimum of energy of intra- and intermolecular interactions. The agreement between the calculated data and the experimental ones has been found.
