

УДК 541.64 : 539.2

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
НА СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
И ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ**

Арефьев Н. М., Черейский З. Ю.

На основании анализа электронной структуры поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида рассмотрены различия в свойствах этих полiamидов и волокон на их основе. Показано, что благодаря эффекту кросс-конъюгации молекула поли-*n*-бензамида обладает меньшим отклонением от копланарной структуры и большей энергией Н-связей, чем молекула поли-*n*-фенилентерефталамида, а электронодонорные свойства NH-группы значительно снижены по сравнению с поли-*n*-фенилентерефталамидом, что обуславливает большую термоокислительную стабильность поли-*n*-бензамида.

В настоящее время накоплено большое количество данных о свойствах растворов, структуре, энергии межмолекулярного взаимодействия и о других характеристиках изомерных жесткоцепных ароматических полiamидов *пара*-структур — поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА).

ПБА и ПФТА имеют различное расположение электронодонорных (NH) и электроноакцепторных (CO) групп, что может оказать влияние, в частности, на термические свойства и прежде всего на термоокислительную стабильность. Однако роль электронных эффектов в физических и химических превращениях ПБА и ПФТА до сих пор в литературе не рассмотрена.

В настоящей работе предпринята попытка объяснения обнаруженных различий в свойствах ПБА и ПФТА на основе анализа особенностей их электронного строения. Для этого привлекаются как полученные авторами данные о термоокислительной стабильности ПБА и ПФТА, так и литературные данные.

Исследовали термообработанные (при 550° в азоте под натяжением) волокна на основе ПБА ($\eta_{уд}=1,45$ в 95%-ной H₂SO₄), полученные из анизотропных растворов в DMAA с LiCl (ПБА) и в концентрированной H₂SO₄ (ПФТА) по мокрому способу [1]¹.

Волокна ПБА имели прочность 1500 МН/м² и модуль упругости 1,7·10⁵ МН/м², волокна ПФТА — прочность 1400 МН/м² и модуль упругости 1,44·10⁵ МН/м². Термостарение проводили при 300° на воздухе (в термокамере) в течение 100 ч, периодически определяя физико-механические характеристики. Модуль упругости измеряли по скорости ультразвука (частота 50 кГц) импульсным методом по методике, описанной в работе [2].

Результаты эксперимента показывают заметное различие в термоокислительной стабильности ПБА и ПФТА (таблица). Прочность и модуль волокон уменьшаются в ходе термостарения, но особенно ощутимо это происходит у ПФТА. Сходные результаты были описаны в работе [3]

¹ Авторы выражают благодарность Г. И. Кудрявцеву, А. В. Волохиной и В. Д. Калмыковой за предоставление образцов волокон.

Сравнительные характеристики ПБА, ПФТА и волокон на их основе

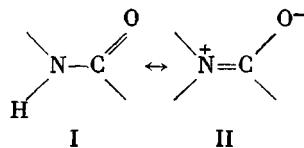
Полимер	Энергия Н-связи, кДж/моль [3]*	Параметры элемен- тарной ячейки, нм [5, 6]	Сохранение механических характеристик волокон при термостарении (300°, воздух)		
			время, ч	проч- ность, %	модуль Юнга, %
ПБА	20,9 (до термообработки)	$a = 0,771$	0	100	100
	18,0 (после термообработки)	$e = 0,514$	25	90	97,5
		$c = 1,29$	50	80	93,5
			75	67	92
ПФТА	18,4 (до термообработки)	$a = 0,787$	100	55	91
	17,6 (после термообработ- ки)	$e = 0,518$	0	100	100
		$c = 1,29$	25	60	86
			50	42	80
			75	35	76
			100	30	75

* Погрешность в определении не превышала 10%.

для изменения прочности волокон ПБА и ПФТА в интервале температур 200–280°.

Из литературных данных известно, что ПБА и ПФТА, хотя и являются структурными изомерами, различаются по равновесной жесткости цепей [4], растворимости [1], энергиями Н-связей [3], параметрам элементарной ячейки [5, 6] и др. Несмотря на одинаковые теоретические значения модулей упругости указанных полимеров, рассчитанные по деформируемости полимерной цепи [7, 8], волокна на основе ПФТА обладают меньшими прочностью и модулем упругости, что связано с наблюдаемой гетерогенностью их надмолекулярной структуры [9]. Рациональное объяснение этих явлений отсутствует.

Представляется, что в основе перечисленных эффектов лежит различие в электронных структурах ПБА и ПФТА. Для всех полиамидов характерно сопряжение групп NH и CO амидной связи, приводящее к ее поляризации

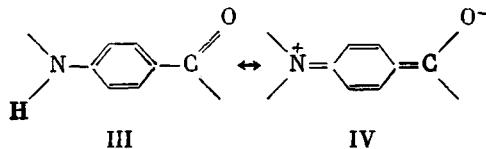


В результате повышается порядок связи N—C, которая приближается к двойной, а ее энергетический барьер вращения увеличивается. В ПБА и ПФТА в сопряжении участвуют также π-электроны бензольных колец. Группы NH и CO сопряжены с фениленовым радикалом по p , π - и π , π -типам соответственно [10, 11]. Разделенные бензольным кольцом NH- и CO-группы также взаимодействуют друг с другом, но в ПБА и ПФТА это взаимодействие имеет различный характер. В ПФТА оно вызывает взаимное усиление электронодонорных и электроноакцепторных свойств NH- и CO-групп соответственно. Поэтому в молекуле ПФТА возможно межцепное донорно-акцепторное взаимодействие [12, 13].

Энергия этого типа связи того же порядка, что и Н-связей [12]. По теоретическим подсчетам, энергия взаимодействия между бензольными кольцами в ПФТА составляет 30,1 кДж/моль (для пары фениленовых групп) [14].

В ПБА в отличие от ПФТА возможно также сопряжение групп NH и CO, разделенных бензольным кольцом, которое конкурирует с сопря-

жением смежных групп NH и CO (кросс-конъюгация [10, 15, 16])



Энергия сопряжения этого типа для ПБА неизвестна, но приближенно может быть оценена. В соединении $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (этиловый эфир *n*-диметиламинобензойной кислоты) энергия резонансного взаимодействия групп $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ и CO составляет 10,4 кДж/моль [17].

В ПБА донорные свойства NH-группы и акцепторные CO-группы ослаблены, поэтому энергия их *транс*-кольцевого взаимодействия (структура IV) едва ли превышает эту величину. Вследствие кросс-конъюгации сигнал карбонила в ЯМР ^{13}C -спектре ПБА смещен в области более сильного поля по сравнению с мета-изомером, где сопряжение по типу IV невозможно [18].

Для ПБА следует ожидать увеличения порядков связей (и одновременно их укорочения) N— C_{ap} и $\text{C}_{\text{карб}}-\text{C}_{\text{ап}}$ ($\text{C}_{\text{ап}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$ – атомы углерода соответственно бензольного кольца и карбонильной группы), а также уменьшения порядка амидной связи N— $\text{C}_{\text{карб}}$ (при этом возрастает ее длина). Увеличение порядка отдельных связей основной цепи, которое не учитывали в теоретических расчетах деформируемости цепи ПБА, видимо, и обусловливает большую равновесную жесткость молекул этого полиамида по сравнению с ПФТА (длина сегмента Куна для ПБА – 100, а ПФТА – 60 нм [4]).

Следует ожидать, что в ПБА, благодаря вкладу структуры IV, отклонение от коллинейности должно быть меньше, чем в ПФТА. Сопоставление рентгенографических данных (параметры элементарных ячеек и их строение) для ПБА и ПФТА свидетельствует в пользу этого предположения. Оба полимера имеют слоистое строение, каждый слой состоит из бензольных колец, соединенных амидными группировками, а связь между соседними слоями осуществляется за счет H-связей и вандерваальсовых сил [5, 6, 19]. Понижение неколлинейности молекулы полиамида должно привести к уменьшению расстояния между слоями (и параметров a и b), что и наблюдается для ПБА (таблица).

Еще одним следствием кросс-конъюгации является большая тенденция ПБА к образованию H-связей, поскольку на ее энергетику оказывают сильное влияние π -электроны бензольного кольца (поляризация связей N—H и C=O дает термодинамический выигрыш из-за увеличения вклада стабилизированной структуры IV). Энергии H-связей в ПБА и ПФТА (до термообработки) заметно различаются, [3]. После термообработки величины энергий H-связей уменьшаются (таблица).

Если при термообработке действительно происходит увеличение неколлинейности молекул ПБА и ПФТА, как это предполагается в работах [13, 14], то в ПБА этот эффект должен быть выражен больше, чем в ПФТА, из-за сильного ослабления кросс-конъюгации. Сближение энергий H-связей в ПБА и ПФТА (18,0 и 17,6 кДж/моль соответственно) после термообработки, очевидно, соответствует взаимодействию практически изолированных амидных групп.

Из-за взаимной «нейтрализации» донорных и акцепторных групп ПБА вследствие кросс-конъюгации донорно-акцепторное взаимодействие по типу ПФТА в нем исключено или сильно ослаблено, что, видимо, и объясняет повышенную растворимость ПБА в органических растворителях [1]. Дополнительное понижение электронной плотности на атомах азота в ПБА должно сделать этот полиамид более стойким к термоокислительной деструкции, чем ПФТА [20].

Приведенные данные демонстрируют возможность регулирования свойств ароматических полимеров путем изменения расположения электронодонорных и электроноакцепторных групп, а также недостаточность «водородного показателя» (относительное содержание атомов водорода в звене), как критерия термоокислительной стабильности [21].

Авторы благодарят Л. С. Эфроса за интерес к работе и участие в обсуждении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А. В., Калмыкова В. Д., Соколова Т. С. Формирование волокон из термостойких полимеров.—Химич. волокна, 1975, № 1, с. 23.
2. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 29.
3. Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Худошев И. Ф. О структурной обусловленности термоокислительной стабильности ароматических полiamидов.—Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 868.
4. Цветков В. Н. Структура и свойства жесткоцепных полимерных молекул в растворах.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
5. Northolt M. G. X-Ray diffraction study of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers.—Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 9, p. 799.
6. Tsuboi K. Super high tenacity and high modulus synthetic fiber.—Kagaku Kogyo, Chem. Ind., 1973, v. 24, № 11, p. 1437.
7. Перепелкин К. Е., Черейский З. Ю. Предельные величины упругих свойств волокон на основе жесткоцепных полимеров.—Калинин, 1974, т. 1, с. 142. (Препринт Международного симпозиума по химическим волокнам).
8. Fielding-Russel G. S. Estimation of the elastic modulus of fully aromatic polyamide fibers.—Text. Res. J., 1974, v. 41, № 10, p. 861.
9. Слуцкер Л. И., Черейский З. Ю., Утевский Л. Е., Кузьмин В. Н., Калмыкова В. Д., Соколова Т. С., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Об особенностях надмолекулярной структуры и упругих свойств волокон из некоторых ароматических полiamидов.—Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1569.
10. Hampson P., Mathias A. ^{15}N chemical shifts in primary and secondary amides.—Molec. Phys., 1966, v. 11, № 6, p. 541.
11. Miron J., McGarvey B. R., Morawetz H. Rates of conformational transition in solutions of randomly coiled polymers. I. Nuclear Magnetic Resonance study of transitions in the backbone of polyamides.—Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 154.
12. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 261.
13. Федотова О. Я., Нестерова Е. И., Каретников Г. С. Изучение донорно-акцепторного взаимодействия в полiamидах и полиимидах на основе диаминов флуоренового ряда.—Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2571.
14. Беллаев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. Межмолекулярные взаимодействия в ароматических полiamидах.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 386.
15. Rogers M. T., Woodbury J. C. A proton magnetic resonance study of hindered internal rotation in some substituted N,N-dimethylamides.—J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 3, p. 540.
16. Freedman H. H. Electronic interactions in phenyl acetates and acetanilides.—J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 10, p. 2454.
17. Тафт Р. В. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии / Под ред. Ньюмена М. С. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 562.
18. Kricheldorf H., Leppert E., Schilling G. ^{13}C -NMR-Sequenzanalyse. 3. Alternierende Copolyamide aliphatischer und aromatischer Aminocarbonsäuren.—Makromolek. Chem., 1975, B, 176, № 6, p. 1629.
19. Литовченко Г. Д., Соколова Т. С., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. ИК-спектры и структура поли-*n*-фенилентерефталамида.—Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, № 3, с. 455.
20. Беляков В. К. Об устойчивости ароматических полiamидов и полипиromеллитимидов к окислению.—Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 2, с. 99.
21. Эфрос Л. С., Утевский Л. Е. Водородный показатель как критерий термостойкости полимеров и волокон.—Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 309.

Ленинградский филиал с экспериментальным заводом
Всесоюзного научно-исследовательского
инstitута искусственного волокна

Поступила в редакцию
23.VII.1980

**INFLUENCE OF FEATURES OF ELECTRONIC STRUCTURE
ON PROPERTIES OF RIGID AROMATIC POLYAMIDES
AND FIBERS ON THEIR BASIS**

Aref'ev N. M., Tchereiskii Z. Yu.

Summary

The differences of properties of poly-*p*-benzamide (PPB) and poly-*p*-phenyleneterephthalamide (PPPh) and fibers on their basis are discussed from the view-point of analysis of their electronic structure. It is shown that the cross-cojunction effect results in the lesser deviation of PPB molecule from the coplanar structure and higher energies of H-bonds, than PPPh molecule, while the electrono-donor properties of NH-group are significantly decreased comparing with PPPh and as a result PPB has the higher thermooxidative stability.
