

УДК 541.64:532.77:539.2

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТАФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

Митченко Ю. И., Беллев А. А., Краснов Е. П.

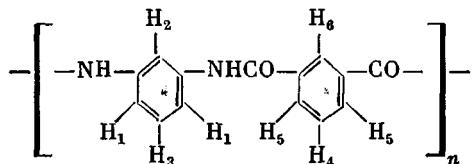
Спектроскопическими методами показано, что в растворах поли-*m*-фениленизофталамида реализуются молекулярные контакты разной степени сложности: от образования единичных водородных связей до агрегативных контактов различного вида. Предложены схемы возникающих контактов. Отмечается, что многие физико-химические особенности растворов ароматических полiamидов связаны с наличием агрегативных молекулярных контактов.

Большинство ароматических полiamидов либо при синтезе, либо в процессе переработки проходят стадию раствора. Особенности межмолекулярных взаимодействий макромолекулы с растворителем определяют свойства растворов и физико-механические характеристики изделий, получаемых на их основе [1]. Особый интерес при этом представляет вопрос о форме и характере молекулярных контактов в растворе.

В данной работе на примере растворов поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) в различных аprotонных растворителях (DMAA, N-метилпирролидоне (МП), гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА)) исследовали межмолекулярные взаимодействия в широком концентрационном (0–20 вес. %) и температурном (293–443 K) интервалах.

ПФИА, синтезированный метод низкотемпературной поликонденсации в растворе [2], имел $M=1,15 \cdot 10^5$. Использованные растворители сушили и очищали перегонкой по стандартным методикам. При исследованиях применяли методы ЯМР высокого разрешения (прибор ПС-100, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан), ИК-спектроскопии (прибор UR-20), а также метод измерения диэлектрических потерь на частоте 10 МГц (прибор «Тангенс»).

Для растворов ПФИА характерно наличие хорошо разрешенного спектра ЯМР (рис. 1, а) с двумя группами линий. Обозначение водородов в структуре показано ниже.



Как видно, одна из групп относится к протонам фениленового кольца с NH-присоединением, проявляющим акцепторные свойства, которые повышают электронную плотность на протонах и соответствуют уменьшению величины химического сдвига δ .

Другая группа относится к протонам кольца с CO-присоединением, обладающим донорными свойствами и меньшей электронной плотностью. С учетом этого и спин-спинового взаимодействия протонов проведено соотнесение линий спектра ЯМР со структурной формулой ПФИА.

Следует отметить, что при комнатной температуре в зависимости от концентрации и растворителя синглеты протонов H₂ и H₆ совпадают, однако по мере повышения температуры линии разрешаются отдельно для каждого вида протонов.

В ИК-спектрах интерес представляют полосы поглощения, относящиеся согласно работе [3], к водородной связи NH-групп полимера с группами растворителя и находящиеся в зависимости от природы растворителя в области 3240–3280 cm^{-1} (рис. 1, б).

При увеличении концентрации полимера в растворе наблюдается появление новой полосы при 3320 см^{-1} , характерной и для конденсированного состояния ПФИА. Эта полоса, согласно работе [3], свидетельствует о том, что в растворе наряду с флуктуационными молекулярными контактами групп NH полимера с группами CO растворителя возникают также контакты группы NH и CO полимера. В то же время в спектре ЯМР растворов наблюдается лишь одна линия NH-групп, химический сдвиг которой не зависит от концентрации полимера (рис. 2). Это дает основание

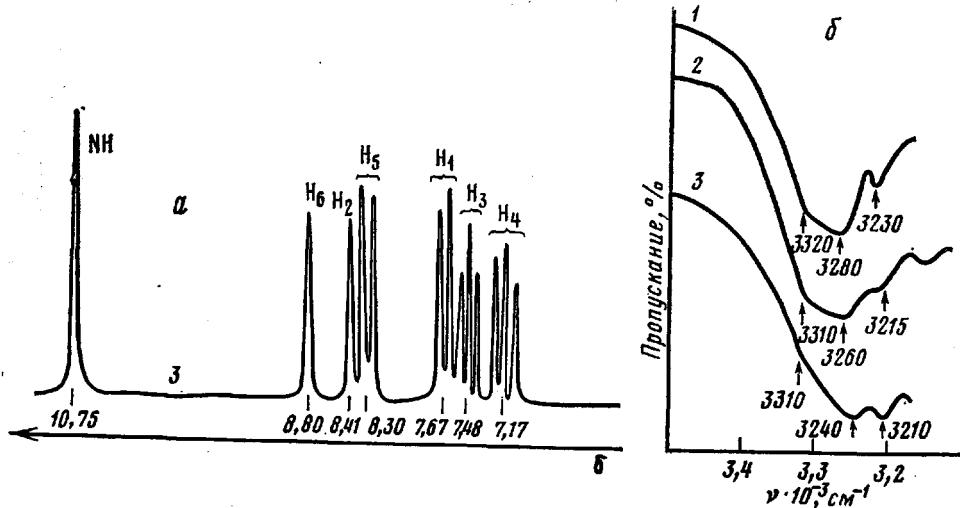


Рис. 1. ЯМР- (a) и ИК-спектры (б) растворов ПФИА в ДМАА (1), МП (2) и ГМФТА (3)

отнести ее только к молекулярному контакту группы NH полимера с группами CO растворителя.

Отсутствие сигналов от NH-групп, участвующих во взаимодействии полимер — полимер, позволяет предположить, что эти контакты носят не единичный флуктуационный характер, а обладают явными признаками кооперативности, подобной существующей в конденсированном состоянии. В этом случае значительно замедлен флуктуационный переход между контактами полимер — растворитель и полимер — полимер, т. е. между областями сольватированной макромолекулы и областями прямого контакта полимер — полимер. Именно с этим связано наличие полосы 3320 см^{-1} и неизменность положения максимумов поглощения в ИК- и ЯМР-спектрах. При этом следует отметить предпочтительность роста интенсивности полосы 3320 см^{-1} , соответствующей образованию ослабленной водородной связи (по сравнению с полосой 3230 см^{-1} , например, в растворах ДМАА) с увеличением концентрации полимера. По-видимому, большое влияние на реализацию водородной связи между соседними амидными группами оказывают ван-дер-ваальсовы взаимодействия между фениленовыми звеньями. Наибольший выигрыш в энергии взаимодействия достигается при строго параллельном взаимном расположении фениленовых звеньев, что в свою очередь ослабляет водородную связь. Параллельное расположение фениленовых колец соседних полимерных молекул означает создание локального кооперативного порядка в полимерном растворе, а рост интенсивности полосы 3320 см^{-1} свидетельствует о том, что этот вид контакта преобладает при увеличении концентрации раствора.

Совокупность экспериментальных данных дает основание полагать, что в отличие от флуктуационных контактов в традиционном представлении о сетке «запечелений», где единичный контакт после определенного времени существования разрывается и возникает в другом месте, в данном случае имеется значительная кооперативность в движении контактирующих единиц, что определяет его миграцию в более ограниченном объеме. Схема такого контакта представлена на рис. 3, где буквами *a* — *z* обозначены контактирующие единицы цепи.

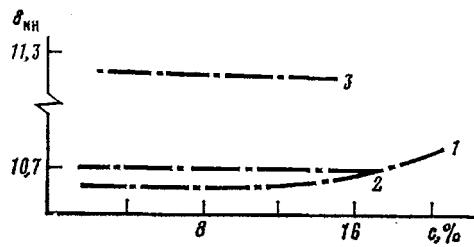


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость химического сдвига NH-группы ПФИА от концентрации с полимера в DMAA (1), МП (2) и ГМФТА (3)

Рис. 3. Схема агрегативного контакта *A* и взаимного сдвига *B* полимерных цепей без нарушения агрегативности в полимерных растворах с аprotонными растворителями

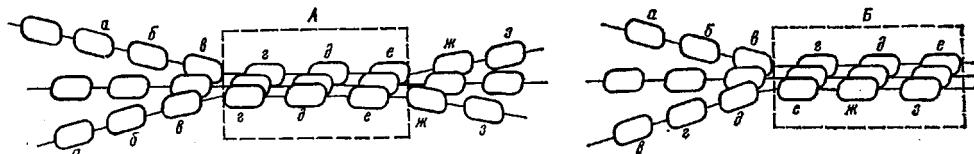


Рис. 3

Наличие в растворах ПФИА молекулярных контактов такого рода дает основание отнести эти растворы к структурированным системам, особенности релаксационных свойств которых являются определяющими для описания их молекулярной структуры.

Далее, как показывают ИК- и ЯМР-спектры, одним из видов молекулярных взаимодействий в этих растворах является водородное связывание. На основе анализа величин химического сдвига NH-группы (рис. 2) и положения ее максимума в ИК-спектрах следует, что сила водородной связи увеличивается в ряду: DMAA (10,65 м.д., 3280 cm^{-1}) — МП (10,71 м.д., 3260 cm^{-1}) — ГМФТА (11,25 м.д., 3240 cm^{-1}).

Наряду с образованием водородных связей для растворов ароматических полиамидов важную роль играют также прямые ван-дер-ваальсовы взаимодействия димерных ассоциатов растворителей с фениленовыми звеньями полимерной молекулы [4]. Можно полагать, что энергетическая выгодность этих взаимодействий определяется в основном стереохимическим подобием ассоциатов растворителя и плоскостных полимерных группировок. На рис. 4 представлены плоскостные схемы димерных ассоциатов растворителей, из которых очевидно подобие структурной организации ассоциатов растворителей и плоскостных группировок полимерной цепи. Если в качестве геометрических характеристик использовались эллипсоид анизотропии и собственный объем молекулы, то расчет на основе ван-дер-ваальсовых радиусов атомов дает для мономерного звена ПФИА эллипсоид с осями 6,8; 5,6; 3,1 Å и собственным объемом $U=63,6 \text{ Å}^3$; для димерных ассоциатов DMAA — эллипсоид с осями 9,3; 5,0; 3,1 Å и $U=78 \text{ Å}^3$; для МП — оси 13,4; 6,2; 4,0 Å и $U=179 \text{ Å}^3$; для ГМФТА — оси: 11,2; 7,2; 6,9 Å и $U=298 \text{ Å}^3$. Как видно, наибольшее подобие к мономерному звену ПФИА имеют ассоциаты DMAA, следовательно, в этом растворе наиболее выгодна реализация прямых ван-дер-ваальсовых взаимодействий полимер — димер растворителя. Подтверждением этому служат и некоторые физико-химические свойства исследованных растворов. Так, установлено, что растворы DMAA при комнатной температуре прозрачны, сравнительно маловязки в широком концентрационном диапазоне (до 18—20%), в то же время растворы в МП обладают сравнимыми свойствами лишь до концентраций 4—5%, а в ГМФТА — только до 1,5—2%.

Взаимодействие между плоскостными группировками полимерной цепи и ассоциатами растворителя приводят к ограничению подвижности молекул раствора, что наглядно проявляется в результатах диэлектрических измерений.

Согласно теории, развитой Онзангером [5], диэлектрическая проницаемость растворов ϵ равна сумме диэлектрической проницаемости его компонент и их объемной доли и для идеальных растворов линейно зависит от объемной доли компонент. Однако, как видно из рис. 5, диэлектри-

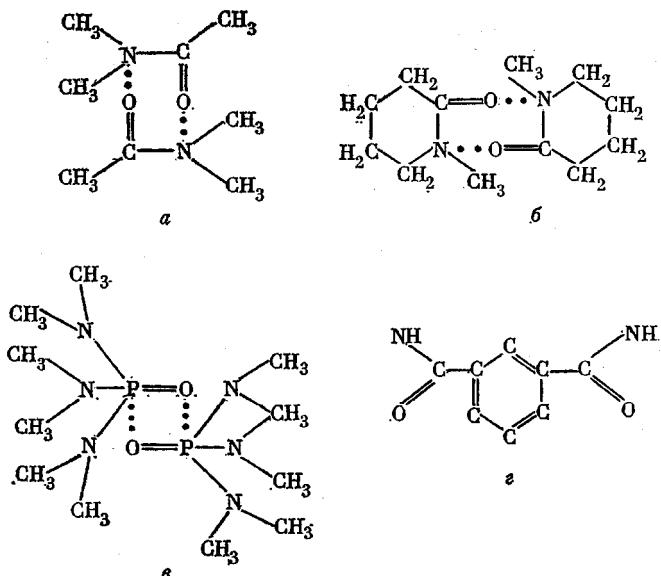


Рис. 4. Схемы димерных ассоциатов растворителей ДМАА (а), МП (б), ГМФТА (с) и звена ПФИА (д)

ческая проницаемость исследуемых растворов слабо изменяется при изменении объемной доли компонент. Это возможно в том случае, если подвижность полимерных молекул, обладающих плоскостной анизотропией, снижена вследствие взаимодействий с димерами растворителя, что компенсирует уменьшение ϵ , обусловленное изменением объемной доли растворителя. В растворах ГМФТА, для которого, как показано выше плоскостная анизотропия выражена в меньшей степени, эффект ограничения подвижности меньше и экспериментально наблюдаемая зависимость ϵ ближе к рассчитанной (если исходить из принципа аддитивности).

Таким образом, в полимерном растворе взаимодействие с растворителем осуществляется как вследствие образования водородных связей, так и путем взаимодействия димерных ассоциатов с плоскостными группировками полимерной цепи, осуществляющегося по типу «сандвича».

Как уже отмечалось, по мере увеличения концентрации полимера в растворе повышается вероятность возникновения и прямых контактов фениленовых звеньев соседних участков макромолекул. При этом наблюдается конкуренция между взаимодействием димерного ассоциата растворителя с фениленовыми звеньями и прямыми контактами этих звеньев. Реализация прямых контактов между фениленовыми звеньями полимерной молекулы означает переход к образованию агрегативного контакта,

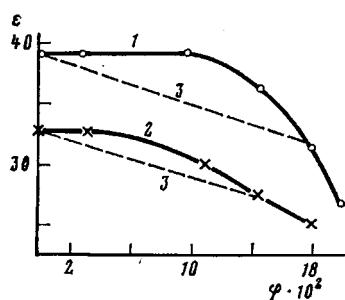


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ полимерных растворов в МП (1) и ГМФТА (2) от объемной доли φ ПФИА. Прямые (3) рассчитаны по принципу аддитивности

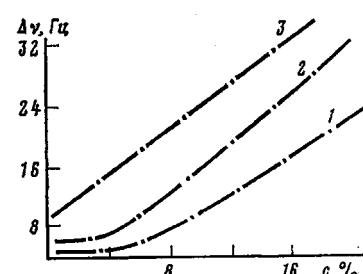


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость ширины линии $\Delta\nu$, отвечающей NH-группе, от концентрации ПФИА в ДМАА (1), МП (2) и ГМФТА (3)

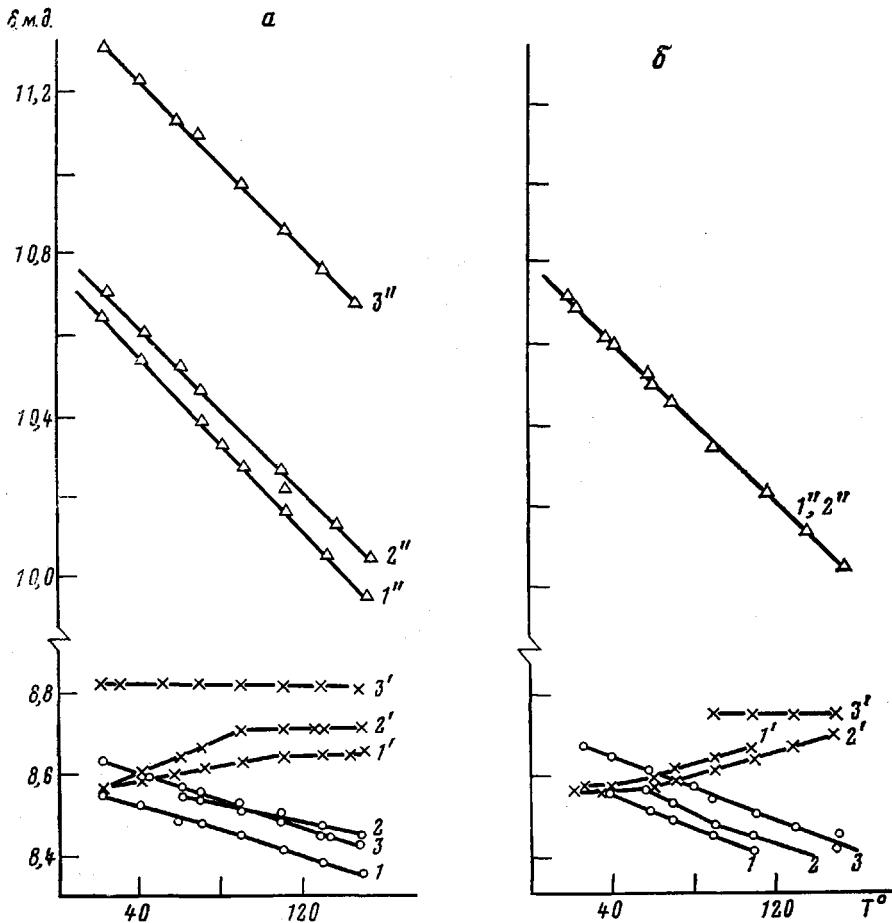


Рис. 7. Температурные зависимости величины химического сдвига протонов H_2 (1-3), H_6 (1'-3') и NH -группы (1''-3'') для 2 (а) и 18%-ных (б) растворов ПФИА в ДМАА (1, 1', 1''), МП (2, 2', 2'') и ГМФТА (3, 3', 3'')

описанного выше. Развитие этого перехода обусловливает фазовый распад полимерного раствора.

Реализация прямого контакта между фениленовыми последовательностями сопровождается уменьшением молекулярной подвижности в растворе, что является причиной роста ширины линии ЯМР, которая начинается для растворов в ДМАА с 6%, МП — с 4%, а для ГМФТА даже 2%-ные растворы имеют значительные по ширине линии в спектрах ЯМР (рис. 6). При этом химический сдвиг NH -протонов остается неизменным.

При образовании контакта между фениленовыми звеньями макромолекул кольцевые токи индуцируют магнитное поле, уменьшающее экранирование протонов соседних молекул (большая величина δ). Поскольку фениленовое кольцо в диаминной компоненте звена блокировано растворителем, связанным водородной связью с NH -группой, более явное влияние фенилен-фениленового контакта проявляется для колец в кислотной компоненте и особенно на протоны H_6 . В тех растворах, где фенилен-фениленовые контакты проявляются уже при малых концентрациях и при комнатной температуре (например, в растворах ПФИА в ГМФТА), четко обнаруживаются линии, принадлежащие отдельно протонам H_2 и H_6 (рис. 7). В то же время в растворах, где взаимодействие полимерной молекулы с ассоциатами растворителя сильнее (раствор в ДМАА), это явление становится заметным лишь при повышенных концентрациях и температурах (рис. 7). Видно, что рост температуры уменьшает величину химического сдвига, т. е. приводит к ослаблению водородной связи растворителя с полимером. Это сопровождается симметричным ростом электронной плотности на NH -центрах и перекачкой ее к акцептору электронов

(диаметру кольцу). При этом уменьшается химический сдвиг для H_2 -протонов. Связь этих процессов отражается в подобии температурных зависимостей химических сдвигов протонов NH и H_2 в различных растворах.

Увеличение температуры наряду с разрушением водородных связей растворитель — полимер вызывает ослабление взаимодействий димерных ассоциатов растворителя с фениленовыми звеньями полимерной цепи, возможно, вследствие разрушения димеров растворителя. В результате этого возникают прямые контакты между фениленовыми звеньями соседних участков макромолекулы. Именно этим можно объяснить существование у большинства растворов ароматических полiamидов нижней критической температуры смешения.

Появление прямых контактов сопровождается увеличением химического сдвига протонов H_6 ; лишь для растворов в ГМФТА, когда фенилен-фениленовые контакты реализованы в полной мере уже при комнатной температуре, этот эффект не наблюдается. При увеличении концентрации полимера характер температурного воздействия подобен тому, что происходит при малых концентрациях (рис. 7) полимера.

Очевидно, что реализация прямых контактов фениленовых звеньев начинается раньше в тех растворах, в которых ослаблены взаимодействия ассоциатов растворителя с макромолекулой. Из анализа изменений ширины линий спектра ЯМР (рис. 6) ясно, что ослабление взаимодействий проходит в ряду ДМАА — МП — ГМФТА. При этом, как видно, осуществляется парадоксальная ситуация: чем сильнее водородная связь групп NH с группой CO растворителя, тем слабее связь димерного ассоциата растворителя с фениленовыми звеньями макромолекулы.

Таким образом, в растворах ПФИА наряду с существованием водородной связи и взаимодействием ассоциатов растворителя с фениленовыми звеньями макромолекулы в определенных условиях могут возникать и прямые флуктуационные контакты между фениленовыми последовательностями полимерной цепи, являющиеся основой для создания агрегативного контакта. Эти контакты придают специфические свойства ароматическим полiamидам и присущи, по-видимому, большинству растворов ароматических полимеров. Есть также все основания считать, что сочетание контактов полимер — растворитель, реализуемых по принципу «сандвича», и агрегативного полимер-полимерного контакта на определенной стадии структурно-релаксационной организации является основным фактором, обусловливающим переход растворов ПФИА в ГМФТА и МП в новое состояние, определенное, согласно работе [6], как кристаллосольватное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2163.
2. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляев В. К. М.: Химия, 1975.
3. Беляев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 386.
4. Митченко Ю. И., Фенин В. А., Краснов Е. П. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 2, с. 294; Краснов Е. П., Митченко Ю. И., Фенин В. А., Беляев А. А., Толкачев Ю. А., Циперман Р. Ф. Взаимодействия в системе ароматический полiamид — растворитель: Прецринты международн. симп. по хим. волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1977, т. 1, с. 48.
5. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 125.
6. Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
19.X.1981

ON MOLECULAR STRUCTURE OF SOLUTIONS
OF POLYMETHAPHENYLENE ISOPHTHALAMIDE

Mitchenko Yu. I., Belyaev A. A., Krasnov Ye. P.

S u m m a r y

The formation of molecular contacts of various degree of complicity: from single hydrogen bonds up to aggregative contacts of various types is shown for solutions of poly-*m*-phenylene isophthalamide by spectroscopic methods. The schemes of the formation of contacts are proposed. Many physico-chemical features of solutions of aromatic polyamides are mentioned to be related with the presence of aggregative molecular contacts.