

УДК 541.64:532.77

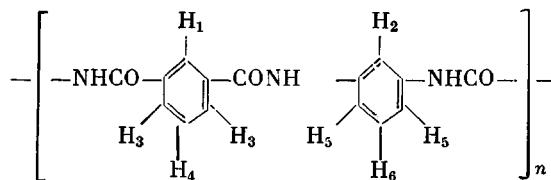
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ АМИДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Митченко Ю. И., Лебедева Т. И., Циперман Р. Ф.

Методами ЯМР, ИК-спектроскопии и калориметрии растворения исследованы растворы поли-*m*-фениленизофталамида в аprotонных растворителях в присутствии различных солей. Показано, что на растворимость полимера оказывают влияние соли, способные находиться в виде ионных пар. Реализуемое при этом взаимодействие между диполем ионной пары и амидной группой полимера способствует поляризации макромолекулы и обеспечивает взаимодействие между плоскостными группировками полимерной цепи и ассоциатами молекул растворителя.

Аprotонные растворители с добавками лиофильных солей играют важную роль как в синтезе и переработке жесткоцепных полимеров [1], так и в ряде биополимерных систем [2]. Вопрос о молекулярном механизме действия солей представляет несомненный научный и практический интерес.

В настоящей работе изучены молекулярные взаимодействия в растворах поли-*m*-фениленизофталамида (ПФФА)



в ДМАА, N-метилпирролидоне (МП), гексаметилфосфортиамиде (ГМФА) с добавками LiCl, CaCl₂ и диэтиламмонийхлорида (ДЭАХ).

При исследовании использовали методы ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H и ¹³C (приборы ПС-100, ФХ-100, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан, тетраметилсиликан), ИК-спектроскопии (УР-20) и калориметрии растворения. ПФФА с $M=11,5 \cdot 10^4$ получали низкотемпературной поликонденсацией [1]. Растворители и соли очищали и сушили по стандартным методикам.

Введение в полимерный раствор солей приводит к значительным изменениям сдвигов δ протонов исследуемых молекул. На рис. 1 представлены зависимости хим. сдвига протонов NH-группы различных по концентрации растворов ПФФА. Для всех систем изменения хим. сдвига начинаются сразу же с введением соли, а заканчиваются при достижении соотношения соль : элементарное звено ПФФА = 1 : 1. При этом изменения хим. сдвига протонов растворителя начинают проявляться лишь после достижения соотношения соль : полимер = 1 : 1 (рис. 1). Следовательно, соли в полимерном растворе предпочтительно взаимодействуют с полимерной молекулой, а на молекулы растворителя оказывают слабое воздействие.

К аналогичному выводу приводят данные по хим. сдвигам ядер ¹³C. Так, для чистого ДМАА хим. сдвиг ¹³C карбонила относительно тетраметилсиликана, равный 170,03 м.д., при добавлении 9% LiCl становится 171,67 м.д. Однако для 5%-ного раствора ПФФА в ДМАА с 1 и 3%-ным содержанием LiCl хим. сдвиг остается для ¹³C карбонильной группы ДМАА равным 170,09 м.д.

В ряде работ [3, 4] показано, что в полимерном растворе лиофильная соль может находиться как в полностью диссоциированной форме, так и

в виде ионной пары. При этом молекулы соли в диссоциированной форме взаимодействуют с компонентами раствора по донорно-акцепторному механизму, а молекулы в виде ионной пары следует рассматривать как ди-поли с дипольным моментом, определяемым совокупностью физико-химических характеристик всех компонентов раствора [4].

Присутствие в растворе ПФФА солей, находящихся в виде ионной пары и обладающих дипольным моментом, приводит к реализации диполь-дипольного взаимодействия с амидной группой полимера, что проявляется в увеличении хим. сдвига NH-группы (рис. 2). Абсолютная величина хим.

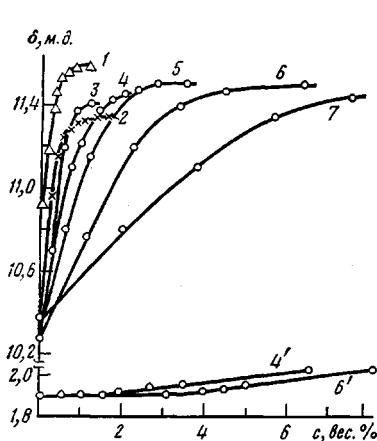


Рис. 1

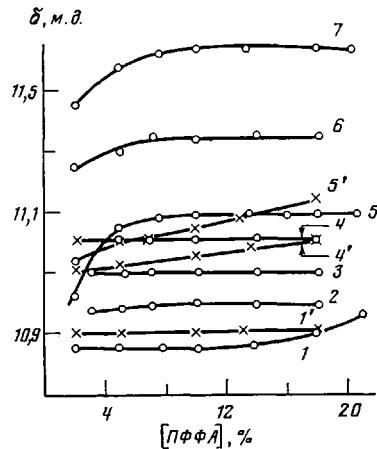


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости хим. сдвигов протонов NH-группы полимера (1-7) и $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -группы ДМАА (4', 6') от концентрации соли в растворах ГМФА (1), МП (2) и ДМАА (3-7). Концентрация ПФФА: 2 (1-3); 4,7 (4, 4'); 7,6 (5); 14 (6, 6') и 20% (7)

Рис. 2. Зависимости хим. сдвигов NH-протонов ПФФА от концентрации полимера в ДМАА (1-7) и МП (1', 4', 5'). Мольное соотношение полимер:соль=1:0 (1, 1'); 1:0,2 ДЭАХ (2); 1:0,2 CaCl_2 (4, 4'); 1:0,2 LiCl (5, 5'); 1:0,5 ДЭАХ (3); 1:0,6 CaCl_2 (6); 1:0,6 LiCl (7)

сдвига зависит от вида соли, характеризуя силу межмолекулярного взаимодействия полимер — соль. Реализация этого взаимодействия приводит к тому, что существовавшие до введения соли водородные связи полимер — полимер и полимер — растворитель заменяются более сильной связью полимер — соль. При этом резко снижается вероятность образования прямого полимер-полимерного контакта, что подтверждается отсутствием во всем концентрационном диапазоне характерной для него ИК-полосы 3320 см^{-1} [5].

Перестройка полимер-полимерных ассоциатов при введении солей наглядно проявляется в изменениях величин теплоты растворения LiCl в растворах ПФФА различной концентрации (рис. 3). При малых концентрациях раствора введение соли приводит к уменьшению экзотермичности растворения, при увеличении концентрации полимера выше 8–10% экзотермичность растворения повышается. Интересна зависимость теплоты растворения соли в 9,8%-ном растворе полимера. При малых концентрациях соли она близка к теплоте растворения LiCl в чистом растворителе, с увеличением количества соли наблюдается неизменность теплоты растворения. По-видимому, при 10%-ном содержании полимера структура раствора такова, что большая часть растворителя задействована в сольватной «шубе» макромолекулы, поэтому лишь при малых концентрациях соли наблюдается эффект падения теплоты растворения, связанный с взаимодействием соли со свободным растворителем. После того как соль «выбрала» этот растворитель, она не может разрушить комплексы полимера с ним, поэтому и наблюдается неизменность теплот растворения соли. При дальнейшем увеличении концентрации полимера выше 10% определяющую роль начинают играть прямые полимер-полимерные контакты, которые не могут быть разрушены солью. Поэтому изменения энталпии,

связанные с диссоциацией соли, малы, что приводит к уменьшению эндоцермического вклада в интегральную теплоту растворения.

Полученные результаты и данные по предпочтительности взаимодействия соли с полимером приводят к важному выводу о том, что в исследуемых системах растворитель играет в основном роль транспортного средства, способствующего подходу молекулы соли к полимерной молекуле.

На рис. 4 представлены температурные зависимости хим. сдвига NH-протонов, из которых видно, что на характер этой зависимости существенно не влияет ни концентрация полимера, ни концентрация и тип вво-

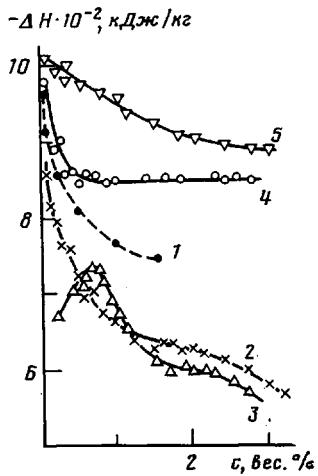


Рис. 3

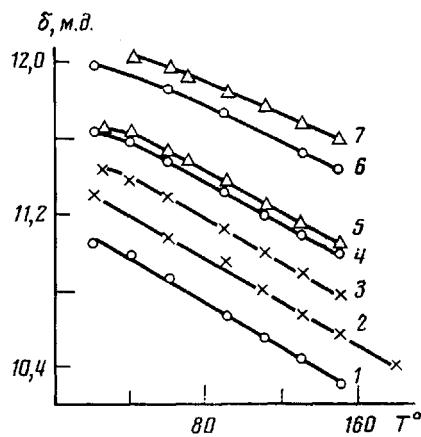


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости теплот растворения LiCl от концентрации соли в ДМАА, содержащем ПФФА: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 4,9; 4 – 9,9; 5 – 12,6%

Рис. 4. Зависимости хим. сдвигов NH-протонов ПФФА в ДМАА (1, 4, 6), МП (2, 3) и ГМФА (5, 7) от температуры. Концентрация полимера в растворе 2 (1, 2, 5, 7), 7 (1, 3, 4, 6) и 14% (1) при мольном соотношении полимер : соль = 1 : 0 (1); 1 : 0,2 CaCl₂ (2); 1 : 0,2 LiCl (3, 5); 1 : 0,6 CaCl₂ (4); 1 : 0,6 LiCl (6, 7)

димой соли. Этот парадоксальный результат свидетельствует о том, что, несмотря на различие в силе водородной связи амидной группы полимера с солью, кинетические характеристики ее разрушения не изменяются. Это возможно лишь в предположении, что кинетическая подвижность полимерной цепи определяется контактами более сильными, чем обеспечивает водородная связь.

Действительно, в растворе кроме водородной связи, образуемой амидными группами, существенную роль играют взаимодействия димерных ассоциатов растворителя с плоскостными группировками полимерной цепи [6]. Введение соли, предпочтительно взаимодействующей с полимерной молекулой, сопровождается некоторым увеличением межмолекулярных расстояний. Это влияет на ван-дер-ваальсовы взаимодействия молекул растворителя с фениленовыми группами ПФФА и проявляется в изменениях ширины ЯМР-линии NH-протонов, отражающих релаксационные характеристики макромолекулы. По-видимому, эти изменения не связаны с усилением водородной связи, поскольку величина хим. сдвига NH постоянна для всех концентраций, а обусловлены увеличением взаимодействия ассоциатов растворителя с фениленовыми кольцами полимера. При малых концентрациях полимера, когда вероятность взаимодействия между сольватами фениленовых звеньев из-за большого количества свободного растворителя мала, ширина линии не зависит от концентрации полимера. При концентрации полимера выше 9–10%, когда увеличивается вероятность взаимодействия между фениленовыми звеньями макроцепи, наблюдается

уменьшение времени корреляции и рост ширины линии ЯМР (от 20–30° до 50–90 Гц в зависимости от содержания соли).

Усиление взаимодействия ассоциатов растворителя с ароматическими фрагментами полимера проявляется также в изменениях хим. сдвига протонов фениленового кольца при введении солей (рис. 5). Анализ изменений этих хим. сдвигов показывает, что их нельзя отнести лишь к действию диполя соли как источника псевдоконтактного хим. сдвига подобно тому, как это наблюдалось для полибензамидозола [7]. Действительно,

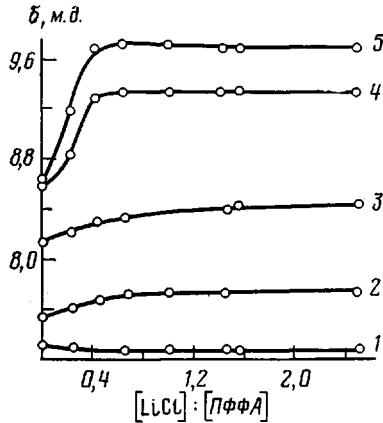


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости хим. сдвигов протонов фениленового кольца ПФФА от соотношения соль : полимер. Сигналы протонов: 1 – $H_6(t)$, 2 – $H_4(t)$, 3 – $H_3(d)$, 4 – $H_2(c)$, 5 – $H_1(c)$

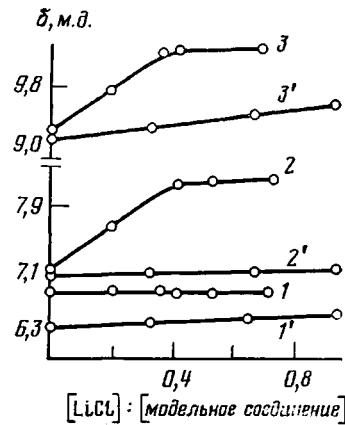


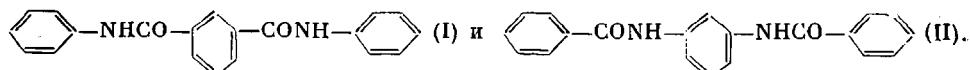
Рис. 6

Рис. 6. Зависимости хим. сдвигов протонов модельных соединений I (1–3) и II (1'–3') от мольного соотношения соль : модельное соединение. Сигналы протонов: 1 – $H_3(d)$, 1' – $H_3(d)$, 2 – $H_1(c)$, 2' – $H_2(c)$, 3, 3' – NH

диапазон изменения хим. сдвига при введении солей для NH равен 1,25, для протонов H_6 – 1,14 и H_2 – 0,76 м.д. Согласно математическому выражению псевдоконтактного сдвига [7] и величинам δ , геометрическое расположение всех трех протонов относительно соли должно быть подобным. Однако стереохимический анализ и учет возможности вращения вокруг связей C_{ap} – CO и C_{ap} – NH в цепи ПФФА, при котором положение протонов H_1 и H_2 меняется относительно NH , не согласуется с этим.

Более оправдано считать, что введение солей, разрушая прямую водородную связь полимер – полимер, способствует повышению эффективности взаимодействия растворителя с фениленовыми кольцами макромолекулы. Это взаимодействие приводит к поляризации π -электронов кольца, что вызывает наблюдаемый хим. сдвиг фениленовых протонов. Поскольку в данном случае основным фактором является взаимодействие с растворителем, а не прямое действие соли, изменения хим. сдвигов протонов кольца заканчиваются раньше (при соотношении 1 : 0,4) по сравнению с хим. сдвигом протонов NH (соотношение 1 : 1).

Следует отметить, что ароматические протоны в диаминной и кислотной компонентах по-разному реагируют на растворитель. Особенно наглядно это проявляется на модельных соединениях



Из рис. 6 видно, что при взаимодействии модельных соединений с растворителем в присутствии соли важным фактором оказывается последовательность присоединения амидной группы к фениленовому кольцу. Так, зависимость хим. сдвига для соединения I гораздо сильнее, чем для соединения II, что согласуется с большим эффектом действия соли при растворе-

рении соединения I. Таким образом, эти факты подтверждают предположение о значительной роли диполя ионной пары соли при взаимодействии с полимерной молекулой, поскольку изменение направления присоединения амидных групп по сути дела изменяет суммарный дипольный момент молекулы.

Существование двух взаимодействующих систем (соли с амидной группой и ассоциатов растворителя с фениленовыми кольцами) проявляется в температурных зависимостях хим. сдвига ароматических протонов. Из рис. 7 видно, что наблюдаемые температурные изменения зависят от типа вводимой соли. При этом оказывается, что хим. сдвиг протонов H_1 , наход-

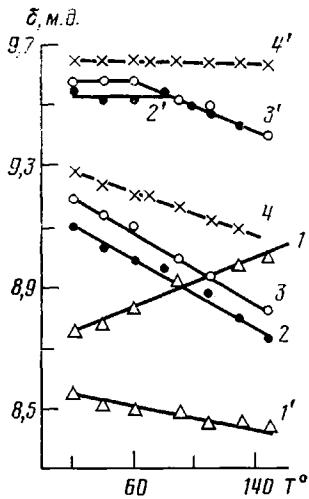


Рис. 7

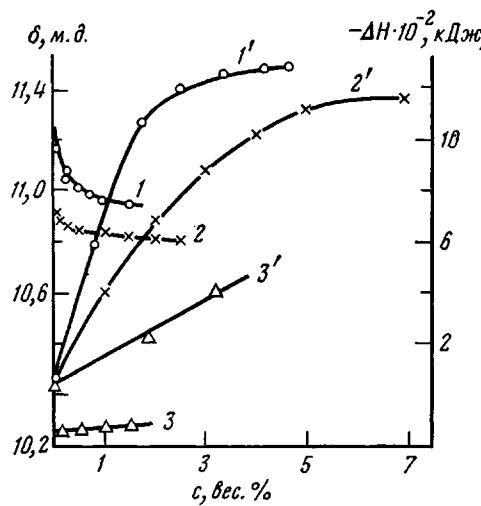


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости хим. сдвигов протонов H_1 (1-4) и H_2 (1'-4') фениленового кольца ПФФА от температуры в ДМАА. Концентрация полимера 10% при соотношении полимер : соль = 1:1 ДЭАХ (1, 1'); 1:1 LiCl (4, 4'); 1:0,3 CaCl₂ (3, 3') и 2% при соотношении полимер : соль = 1:0,9 LiCl (2, 2')

Рис. 8. Зависимости теплот растворения (1-3) и хим. сдвигов NH-протонов ПФФА (1'-3') от концентрации LiCl (1, 1'), CaCl₂ (2, 2') и ДЭАХ (3, 3')

дящихся в кислотной компоненте, имеет тенденцию к независимости от температуры, а хим. сдвиг протонов H_2 в диаминной компоненте зависит от температуры. Однако если сравнить наклоны температурных зависимостей хим. сдвигов протонов H_2 и NH, то видно, что хим. сдвиги H_2 менее чувствительны к температуре. Этот факт, а также независимость хим. сдвига H_1 от температуры указывают на наличие сильного влияния ассоциатов растворителя на распределение электронной плотности в фениленовых кольцах. Действительно, несмотря на уменьшение взаимодействия амидной группы с вводимой солью при увеличении температуры (уменьшение хим. сдвига NH), аналогичных температурных изменений в хим. сдвигах фениленовых протонов не происходит, что должно обязательно наблюдаваться, если источником изменения хим. сдвига служат лишь поля, создаваемые диполем ионной пары соли. Следует отметить, что тип вводимой молекулы соли играет важную роль в реализации взаимодействия полимерной молекулы с растворителем. На рис. 8 представлены хим. сдвиги NH-протонов ПФФА и теплоты растворения различных солей в ДМАА. В соответствии с работами [4, 8] анализ этих зависимостей дает основание предположить, что в ряду LiCl - CaCl₂ - ДЭАХ равновесие между процессами образования ионной пары и свободных ионов сдвигается в сторону появления свободных ионов. Это должно приводить к ослаблению взаимодействия соль - полимер, что отчетливо иллюстрируется резким падением величин хим. сдвига NH-протонов амидной группы полимера (рис. 8). Такой эффект реализуется и при больших и при малых концентрациях полимера. Ослабление взаимодействия соль - полимер

способствует значительному ослаблению взаимодействия ассоциатов растворитель — полимер, как это видно из температурных зависимостей хим. сдвигов протонов фениленового кольца (рис. 7). Для растворов в ДМАА с ДЭАХ наблюдаются эффекты, характерные для несолевых растворов ПФФА, где с повышением температуры увеличивается хим. сдвиг, связанный с усилением прямого полимер-полимерного контакта фениленовых колец, что в дальнейшем приводит к застудневанию раствора и к ухудшению его свойств. Наименьшей эффективностью обладает солевая добавка ДЭАХ, поскольку эта соль в аprotонных растворителях не образует ионной пары; промежуточной эффективностью обладает CaCl_2 .

Следовательно, влияние на растворимость полимерных молекул в аprotонных растворителях в основном оказывают соли, способные находиться в форме ионной пары. Реализуемое при этом взаимодействие между диполем ионной пары и диполем амидной группы полимера должно способствовать поляризации макромолекулы и обеспечивать осуществление основного вида взаимодействия между плоскостными группировками полимерной цепи и ассоциатами растворителя. При этом эффективность взаимодействия определяется молекулярными параметрами растворителя и плоскостных группировок полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975.
2. Balasubramaniam D., Shaikh R. Biopolymers, 1973, v. 12, № 3, p. 1639.
3. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.
4. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М.: Химия, 1968; Митченко Ю. И., Бронштейн Л. М., Жиздюк Б. И., Чеголя А. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2372.
5. Беляев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 386.
6. Краснов Е. П., Митченко Ю. И., Фенин В. А., Беляев А. А., Толкачев Ю. А., Циперман Р. Ф. Кн.: II Междунар. симп. по хим. волокнам.—Калинин, 1977, т. 1, с. 48 (Препринт/ВНИИСВ).
7. Takakazu Kojima. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 1791.
8. Held R. P., Criss C. M. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 8, p. 2487.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
25.IV.1983

MOLECULAR INTERACTIONS IN POLYMER AMIDO-SALTIC SOLUTIONS

Mitchenko Yu. I., Lebedeva T. I., Tsiperman R. F.

Summary

The solutions of poly-*m*-phenylene isophthalamide in aprotonic solvents in the presence of various salts have been studied by NMR, IR-spectroscopy and calorimetry of dissolution methods. The influence of salts capable to exist in the form of ionic pairs on solubility of the polymer is shown. The interaction of dipoles of the ionic pair and of the amide group of the polymer promotes polarization of macromolecules and provides interaction between plane fragments of a polymer chain and associates of solvent molecules.