

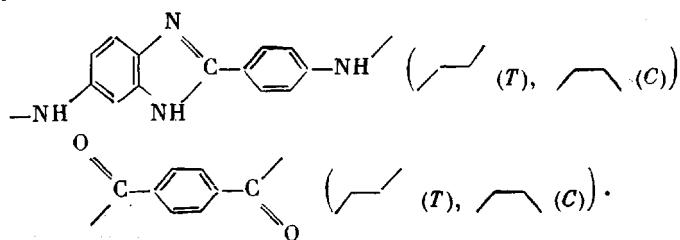
## КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ ПОЛИ-*n*-АМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛА

Шустер М. Н., Добровольская И. П., Черейский З. Ю.,  
Егоров Е. А.

В волокнах на основе поли-*n*-амидобензимидазола (ПАБИ) при растяжении происходит увеличение модуля упругости [1], наблюдаются изменения структуры [2], аномально высокая деформация решетки [3] и ряд других необычных эффектов [4, 5]. Объясняя поведение ПАБИ-волокон под нагрузкой, авторы указанных работ предполагали протекание конформационных переходов. Конкретная форма одного такого перехода рассмотрена в работе [3], однако для его реализации требуется сравнительно большой свободный объем.

В настоящей работе проведен анализ строения макромолекулы ПАБИ с целью выяснения возможности существования конформационных переходов меньшего масштаба, а также проведено сопоставление модельных расчетов с экспериментальными данными.

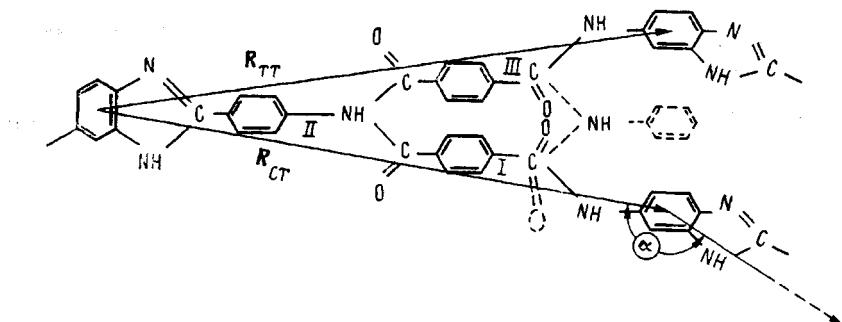
Мономерное звено ПАБИ состоит из диаминной и диангидридной компонент [6]. Как показал анализ, звенья могут находиться в одной из нескольких изомерных форм, определяемых изомерией составляющих компонент.



Изомерные формы мономера:



Существует 16 вариантов соединения мономерных звеньев в димеры, различающиеся длиной проекции на ось волокна *l* и углом между радиус-векторами соседних звеньев  $\alpha$  (таблица). За радиус-вектор звена принимали отрезок, соединяющий ароматические ядра бензимидазольных группировок соседних звеньев и направленный от диаминной компоненты к диангидридной. Ниже представлена схема последовательных конформационных изменений при переходе от *CT* к *TT*-форме мономерного звена (наибольшее перемещение радиус-вектора).



### Изомерные формы димера

Изомерная форма	$\alpha$ , град	$l$ , нм	Изомерная форма	$\alpha$ , град	$l$ , нм
<i>CC</i> – <i>CC</i>	150	3,656	<i>TC</i> – <i>CC</i>	150	3,656
<i>CC</i> – <i>CT</i>	143	3,598	<i>TC</i> – <i>CT</i>	143	3,598
<i>CC</i> – <i>TC</i>	150	3,656	<i>TC</i> – <i>TC</i>	150	3,656
<i>CC</i> – <i>TT</i>	157	3,712	<i>TC</i> – <i>TT</i>	157	3,712
<i>TT</i> – <i>CT</i>	150	3,656	<i>CT</i> – <i>CC</i>	143	3,598
<i>TT</i> – <i>TC</i>	157	3,712	<i>CT</i> – <i>CT</i>	136	3,504
<i>TT</i> – <i>TT</i>	164	3,742	<i>CT</i> – <i>TC</i>	143	3,593
<i>TT</i> – <i>CC</i>	157	3,712	<i>CT</i> – <i>TT</i>	150	3,656

Переход из одной изомерной формы мономерного звена в другую может происходить путем последовательных конформационно-изомерных перегруппировок. Рассмотрим одну из возможных последовательностей конформационных изменений при переходе от *CT* к *TT*-форме звена.

Сначала за счет вращения вокруг связи  $C_{\text{ам}}-C_{\text{ап}}$ , соединяющей амидную группу с *пара*-фениленовым кольцом, происходит переход *CT* → *CC* (переход I). Величина потенциального барьера вращения вокруг связей  $C_{\text{ам}}-C_{\text{ап}}$  оценена для полиамидокислот в работе [7] и составляет около 10 кДж/моль.

Затем происходит переход к *транс*-конформации диаминного фрагмента *CC* → *TC* (переход II), связанный с одновременным вращением вокруг соосных связей C–N (между амидными группами и ароматическими ядрами аминных компонент). И наконец, переход *TC* → *TT* (переход III) за счет вращения вокруг связи C–C между амидной группой и *пара*-фениленовым кольцом.

Переходы I и III происходят с изменением положения радиус-векторов и требуют совместного участия в перемещении соседних звеньев.

Оценим величины свободных объемов, необходимых для таких конформационных переходов.

Расчет свободного объема, необходимого для реализации изомерно-конформационного перехода внутри мономерного звена, проведен аналогично работе [7]

$$V_{\text{св}} = \frac{1}{2} V_{\text{цил}} - V_{\text{соб}}$$

Здесь  $V_{\text{св}}$  – дополнительный объем, необходимый для поворота фрагментов мономерного звена;  $V_{\text{цил}}$  – объем цилиндра вращения;  $V_{\text{соб}} = \sum \Delta V_i$  – вычисляется из инкрементов атомов и групп, входящих в состав звеньев ПАБИ. (Инкременты взяты из работы [8].)  $V_{\text{соб}}$  мономерного звена составляет величину порядка 0,25 нм<sup>3</sup>. Рассчитанный  $V_{\text{св}}$  для перехода, рассмотренного в работе [3], составляет около 2 нм<sup>3</sup>. Из рассмотренных в этой статье наибольший свободный объем (~0,12 нм<sup>3</sup>) требуется для переходов *CT* → *CC* (I) и *TC* → *TT* (III).

Из результатов исследования ПАБИ-волокон методом ЯМР широких линий следует, что межмолекулярный вклад во второй момент спектра ненагруженного волокна изотропен. По величине межмолекулярного вклада было рассчитано среднее расстояние между протонами соседних макромолекул и оценен объем свободного пространства, находящегося между полимерными цепями. Такая оценка дает величину межпротонного расстояния 2,3–2,6 Å и свободного объема 0,16–0,20 нм<sup>3</sup> на одно мономерное звено, что несколько больше теоретически рассчитанного и необходимого для рассмотренных выше переходов. Более того, при приложении растягивающего усилия в волокне появляются области с увеличенным свободным объемом, о чем свидетельствует усиление подвижности сорбированной влаги, т. е. под нагрузкой вероятность протекания переходов увеличивается.

Проведенные модельные расчеты согласуются также и с данными рентгеновской дифракции. Для ПАБИ-волокон, подвергнутых температурно-

му воздействию, характерна высокоориентированная структура нематического типа, о чем свидетельствует наличие нескольких порядков меридиональных рефлексов высокой интенсивности и размытого дифракционного максимума на экваторе рентгенограммы. Продольный размер периода идентичности, рассчитанный по угловому положению рефлексов  $2\theta=14,5; 29,1$  и  $44,4^\circ$  в предположении, что элементарная ячейка содержит два мономерных звена, равен 3,65 нм.

Полученная величина совпадает со значением проекции димера на ось волокна для ряда конформаций. Такой величиной проекции обладают димеры следующего строения (таблица):  $CC-CC$ ,  $CC-TC$ ,  $CT-TT$ ,  $TT-CT$ ,  $TC-CC$ ,  $TC-TC$ , т. е. размер 3,65 нм является наиболее вероятной для любой проекции димера на ось волокна, поскольку он характерен для 6 из 16 возможных вариантов строения димера.

Таким образом, модельные расчеты, согласующиеся с экспериментальными данными, подтверждают возможность существования конформационного полиморфизма в ПАБИ-волокнах и объясняют аномалии поведения и изменения структуры волокон под действием растягивающей нагрузки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сталевич А. М., Роот Л. Е. // Хим. волокна. 1980. № 5. С. 36.
2. Курземиекс А. Х. // Механика композитных материалов. 1979. № 1. С. 10.
3. Слуцкер А. И., Исмонкулов К., Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Мирзоеев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424.
4. Рогозинский А. К., Турусов Р. А. // Механика повреждаемости и прочности гетерогенных материалов. Л., 1985. С. 80.
5. Сталевич А. М., Гирашов В. Г., Слуцкер Г. Я. // Хим. волокна. 1981. № 1. С. 31.
6. Тиханова Л. Я., Волохина А. В., Калмыкова В. Д., Кудрявцев Г. И., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 782.
7. Милевская И. С., Лукашева Н. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1302.
8. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.

Ленинградский научно-исследовательский  
институт химических волокон  
и композиционных материалов

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию  
28.VI.1988

УДК 541.64:539.2:532.13

#### ПОВЕДЕНИЕ ЦЕПЕЙ ЛИНЕЙНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА В НЕМАТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЕЛИЧИНУ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Саминский А. Е.,  
Френкель С. Я.

Изучение динамических свойств растворов полимеров в нематических растворителях позволяет оценить влияние нематического окружения на конформацию цепей. В работах [1–3] изучены концентрационные и температурные зависимости вращательной вязкости растворов гибкоцепных полимеров и полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Сопоставление экспериментальных данных с теорией [4] показало, что для