

УДК 541.64:539.3

# О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПОЛИАМИДНЫХ СЕТОК

© 1994 г. И. А. Ронова, И. А. Ныркова, С.-С. А. Павлова, А. Р. Хохлов

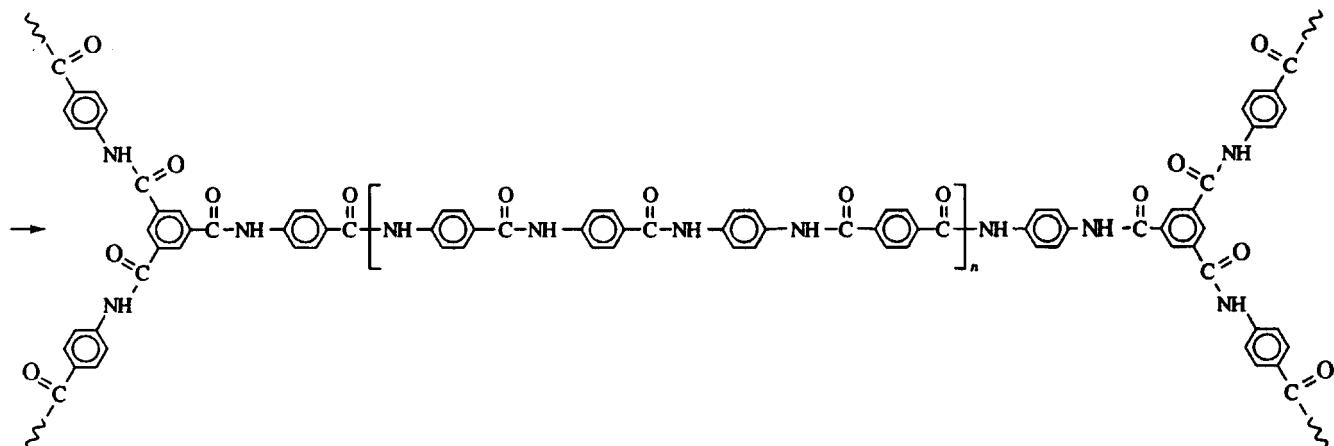
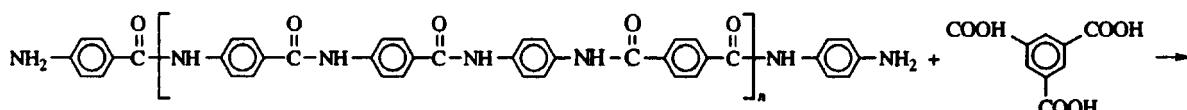
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117812 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 29.07.93 г.

Методом машинного эксперимента исследованы причины, приводящие к понижению модуля упругости полиамидных сеток. Показано, что торсионное вращение вокруг виртуальных связей в сегментах сетки не влияет на эластичность сетки. Существенный вклад в эластичность сетки вносят дефекты, возникающие, когда одна из трех функциональностей ветвящего агента не прореагирует. Даже незначительное количество таких дефектов может приводить к заметному изменению физических свойств сетки.

В работах Аарони [1 - 4] был рассмотрен ряд полиамидных сеток, полученных одностадийным синтезом из олигомеров стандартной длины и

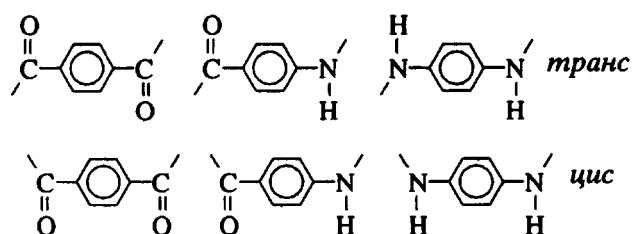
ветвящего агента N,N',N"-три(карбонил)-1,3,5-бензтриамида (ТКБТА) в разбавленных растворах по схеме



где  $n = 1, 2$  и т.д.

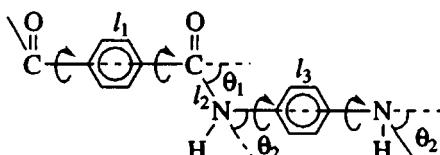
Сетки представляют собой аморфные вещества. Авторы измеряли равновесные модули упругости  $G$  таких сеток, набухших в различных растворителях (ДМАА и формамид). Обычно модули упругости полиамидов очень высоки. Наблюдаемое в работах [1 - 4] снижение модулей упругости сеток авторы объясняют деформацией жестких сегментов сетки (участки цепи сетки между двумя узлами) при тепловых переходах *цис*–*транс* (схема) с наиболее вероятным вращением вокруг связи  $-\text{CO}-\text{Ph}-\text{CO}-$ . Они полагают, что конформационное вращение в набухших сет-

ках относительно колец расторможено. По мнению авторов, тепловые переходы *цик-транс* должны приводить к заметному изменению длины сегментов сетки, что обязательно оказывается на модулях упругости сеток.



В настоящей работе вопрос об изменениях длины сегмента сетки при торсионном вращении рассмотрен подробнее; показано, что причины, приводящие к понижению модуля упругости, несколько иные.

Чтобы доказать, что растяжение не происходит за счет торсионного вращения вокруг виртуальных связей, посмотрим, насколько чувствительно расстояние между концами сегмента  $R_0$  к изменению его конформации



На схеме показаны виртуальные связи  $l_i$  и углы  $\theta_i$  в сегментах сетки. Стрелками указано возможное вращение вокруг связей.

Введем вначале некоторые понятия, которыми будем пользоваться в дальнейшем. В качестве параметра конформационной жесткости линейных ароматических циклоцепных полимеров обычно используют значение сегмента Куна

$$A = \langle R^2 \rangle / L_0 = \langle R^2 \rangle / nl_0, \quad (1)$$

где  $l_0$  – контурная длина повторяющейся структурной единицы полимера (звена);  $n$  – число звеньев в цепи;  $L_0 = nl_0$  – контурная длина цепи – параметр, не зависящий от ее конформации. Для макромолекул с одинаковыми длинами связей и углов (например, полиэтилен или полисиланы) контурную длину можно определить как сумму проекций длин связей на направление цепи в полностью вытянутом состоянии. В случае ароматических циклоцепных полимеров, когда звено макромолекулы содержит виртуальные связи различной длины с разными углами между ними, такое определение некорректно, так как даже в предельно вытянутой конформации ход цепи далек от прямолинейности. Поэтому для данных полимеров за контурную длину мы принимаем ломаную линию, соединяющую центры виртуальных связей.



В этом случае  $L_0$  не зависит от конформации цепи и может служить мерилом длины макромолекулы. Как было показано Тонелли [5, 6], для ароматических циклоцепных макромолекул барьеры вращения вокруг виртуальных связей, содержащих бензольное кольцо в *пара*-положении, невелики, и можно рассматривать вращение вокруг них как свободное. Конформация амидной группы, как получено в результате квантово-хи-

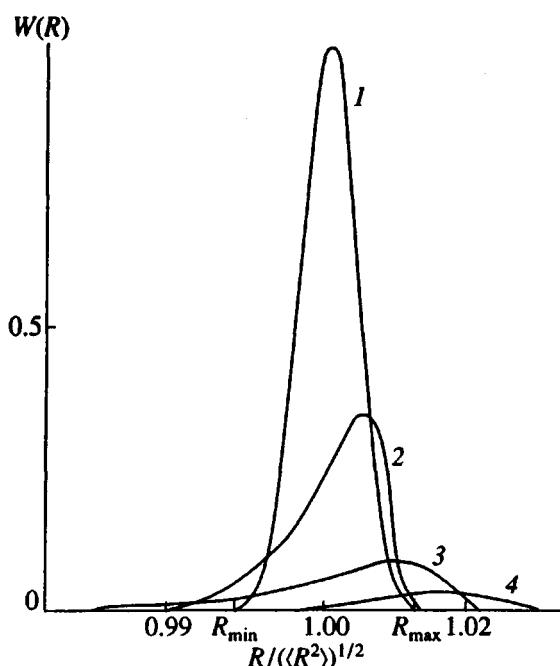


Рис. 1. Функция распределения расстояний между концами для цепочек различной длины. Число фениловых колец 6 (1), 12 (2), 24 (3) и 36 (4).

мических расчетов, плоская и находится преимущественно в *транс*-конформации [7]. Связь CO–NH является полуторной, в связи с чем вращение вокруг нее запрещено. Эти два соображения позволили нам рассмотреть данный вопрос методом машинного моделирования. Мы воспользовались методикой [8], согласно которой расстояние между концами цепи находится следующим образом. Первый атом цепи закрепляется в начале координат. Первая виртуальная связь располагается вдоль оси абсцисс. Методом Монте-Карло определяется угол поворота вокруг этой виртуальной связи, если вокруг нее разрешено свободное вращение, и находится положение в пространстве конца следующей виртуальной связи и т.д. (если вращение вокруг связи запрещено, то угол поворота вокруг нее равен  $0^\circ$  для *транс*-конформации и  $180^\circ$  – для *цис*-конформации). Затем вычисляется расстояние между концами цепи  $R_0$ .

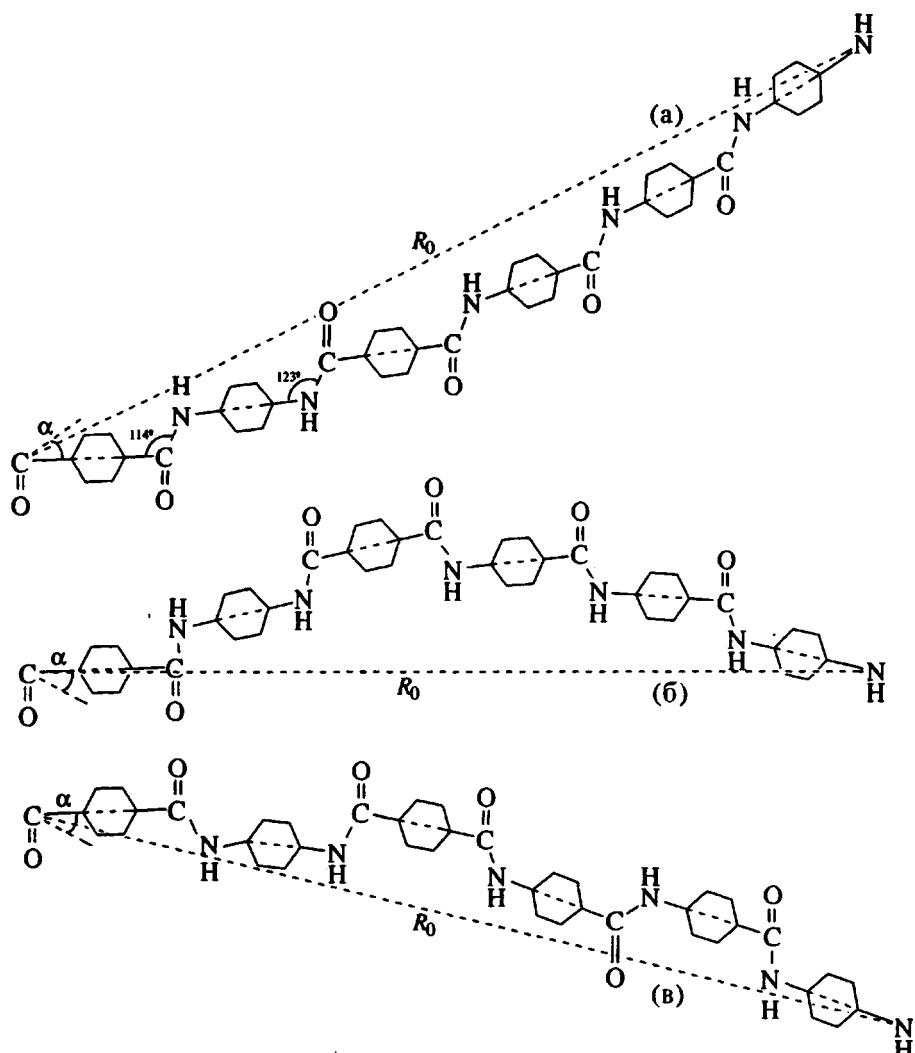
Рассмотрим изменение расстояния  $R_0$  от первого до последнего атома цепочки, состоящей из

Таблица 1. Геометрические параметры цепочки при различных конформациях

Конформация	$l_0$	$R_0, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ град}$
а	38.9	37.7	33.4
б	38.9	36.1	-16.2
в	38.9	37.2	-31.1

шести *n*-фениленовых колец, связанных амидными группами. Необходимо отметить, что углы при группах C=O и N-H не равны, а отличаются на ~9°. Как показано в работе [9], для жестких

ароматических циклоцепных полимеров ошибка в геометрических параметрах цепи на 1° - 3° заметно сказывается на параметрах конформационной жесткости, таких, как сегмент Куна



Вначале рассмотрим случай перехода цепочки, находящейся целиком в *транс*-конформации относительно связи X-Ph-Y (а), в цепочку целиком в *цис*-конформации (б) и случай, когда в *транс*-цепочке произошел поворот вокруг одной из виртуальных связей CO-Ph-CO, приведший к переходу из состояния *транс* в состояние *цис* (б). В табл. 1 приведены значения  $l_0$ , расстояния  $R_0$  и

угол  $\alpha$  между первой и последней виртуальными связями таких цепочек. Эти данные показывают, что действительно величина  $l_0$  не зависит от конформации цепи, а величина  $R_0$  при переходах *цис*-конформации в *транс*-конформацию меняется незначительно, хотя угол  $\alpha$  может менять знак.

Методом Монте-Карло мы рассмотрели также достаточно представительную выборку из всех возможных наборов конформаций цепочек, состоящих из 6, 12, 24 и 36 *n*-фениленовых колец, связанных амидными связями. Число генераций цепей менялось в зависимости от их длины. На рис. 1 приведены кривые распределения вероятности существования того или иного расстояния между концами цепи  $W(R)$ . Величина  $\Delta R$  равна разности между максимальным и минимальным расстояниями между концами цепи в распределении  $W(R)$ ,  $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$  (рис. 1). Величина  $\Delta R_0/l_0$ , относительное удлинение цепи, для жест-

Таблица 2. Конформационные параметры цепочек разной длины

Число колец	Число генераций	$l_0, \text{ \AA}$	$\Delta R_0, \text{ \AA}$	$\Delta R_0/l_0$	$(\langle R^2 \rangle)^{1/2}, \text{ \AA}$
6	10000	38.95	1.05	0.027	38.32
12	23000	77.90	4.51	0.058	76.73
24	53000	155.81	18.04	0.115	148.95
36	73000	244.71	39.13	0.167	219.82

ких цепей должна быть пропорциональна длине цепочки (табл. 2) и введена нами для контроля за достоверностью вычислений. Данные табл. 2 показывают, что пропорциональность соблюдается и, следовательно, генерации достаточно представительны. Как видно из рис. 1 и табл. 2, свободное вращение вокруг виртуальных связей мало сказывается на изменении величин  $R_0$ . Величины  $\Delta R_0$  невелики, следовательно, длина сегментов амидной сетки мало меняется за счет торсионного вращения, и поэтому, естественно, велики модули упругости сетки.

Нами рассмотрено изменение расстояния  $R_0$  при свободном вращении. Покажем, что учет заторможенности вращения при введении зависимости конформационной энергии от угла вращения  $U(\phi)$  также не скажется на величине  $\Delta R_0$ . Для этого посмотрим, как влияет температура на изменение  $R_0$ . В работе [10] проведены расчеты конформационных энергий ароматических полiamидов и показано, что барьер вращения вокруг связи Ph-N составляет 37.6 кДж/моль, а вокруг связи Ph-CO 8.4 кДж/моль. В работе также приведены кривые зависимости изменения конформационной энергии  $U(\phi)$  от углов вращения вокруг этих связей (рис. 2).

При свободном вращении мы использовали равномерное распределение случайных чисел при генерации цепочек. Заторможенность вращения учитывали введением функции распределения по углам внутреннего вращения  $F(\phi)$  с весом, пропорциональным Больцмановскому фактору  $\exp(-U(\phi)/kT)$ . Введение распределения по углам внутреннего вращения  $F(\phi)$  в расчет  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  методом Монте-Карло привело к значениям, приведенным в табл. 3. Если считать, что свободное вращение соответствует очень высокой температуре, ее понижение до 450 и 273°C должно приводить к заметному сужению функции  $W(R)$ . Однако этого не происходит. Кривые настолько близки, что величины  $\Delta R_0$  и  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ , вычисленные из них, практически совпадают (табл. 3). Как видим, учет заторможенности вращения введением зависимости конформаци-

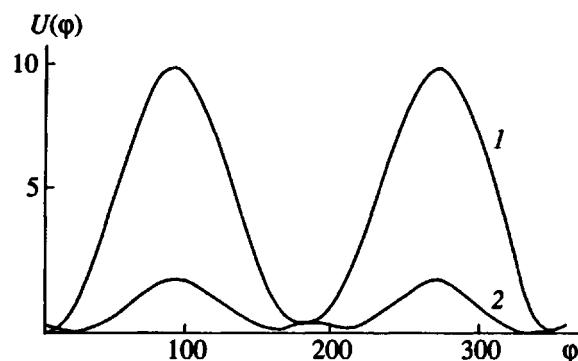


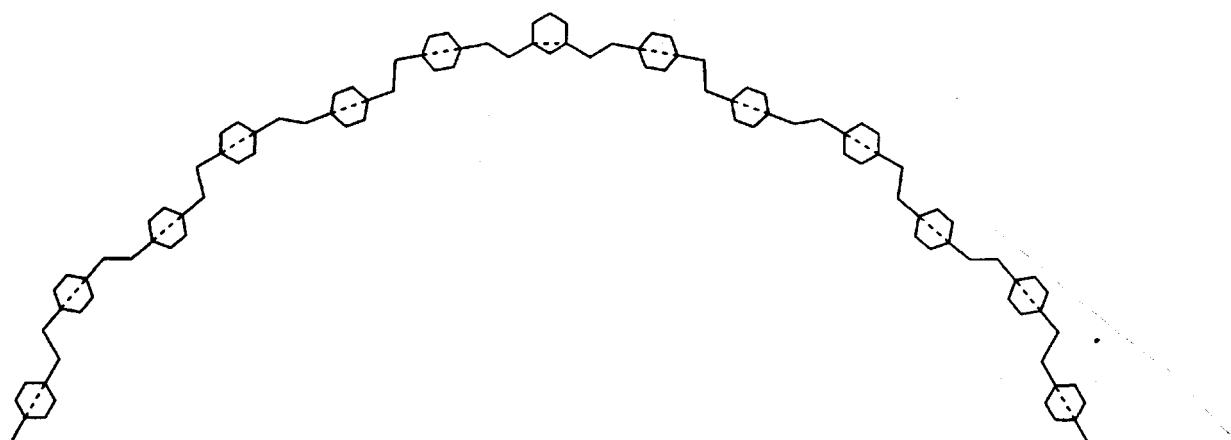
Рис. 2. Кривые зависимости конформационной энергии  $U(\phi)$  от угла вращения вокруг связей Ph-NH (1) и Ph-CO (2).

онной энергии от угла поворота вокруг виртуальных связей при разных температурах не привел к заметным изменениям величин  $R_0$  и  $\langle R^2 \rangle$ .

Таким образом, можно считать доказанным, что торсионное вращение вокруг виртуальных связей ни при свободном вращении, ни при понижении температуры заметно не сказывается на расстоянии между концами цепи (сегмента сетки) и на значении модуля упругости.

Рассмотрим другую причину, благодаря которой, возможно, возникает понижение модуля упругости. При синтезе в разбавленном растворе вероятны случаи, когда одна из трех функциональностей ветвящего компонента синтеза, мономера ТКБТА, не вступит в реакцию. В таком случае возникает удвоенное расстояние между двумя узлами ветвления с фениленовым кольцом в *мета*-положении в середине сегмента. Покажем, что введение фениленового кольца в *мета*-положении в цепь приведет к увеличению гибкости образовавшегося сегмента цепи, а это, в свою очередь, приведет к возрастанию эластичности сетки.

Для проверки данного утверждения рассмотрим цепочку, состоящую из шести *n*-фениленовых колец, одного *m*-фениленового кольца (дефект) и еще шести *n*-фениленовых колец.



**Таблица 3.** Зависимость конформационных параметров от температуры для цепочки из 6 колец

T, °C	$\Delta R_0$ , Å	$\Delta R_0/l_0$	$(\langle R^2 \rangle)^{1/2}$ , Å
273	1.0506	0.270	38.710
450	1.0508	0.270	38.717
Свободное вращение	1.0510	0.270	38.723

**Таблица 4.** Конформационные параметры сополимеров *n*- и *m*-бензамида

$\omega$	Статистический сополимер $A_{cb}$ , Å	Регулярный сополимер		
		k	$l_0$ , Å	$A_{cb}$ , Å
0.00	16.0	0	6.46	16.0
0.50	41.4	1	12.37	39.7
0.80	116.2	4	31.76	99.3
0.85	140.3	6	44.68	116.6
0.92	240.8	12	83.46	182.3
1.00	942.0	Все	6.18	942.0

Все кольца связаны амидными группами. Назовем такую цепочку цепочкой с дефектом. Было проведено 30000 генераций таких цепочек. Найденное из кривой  $W(R)$  значение  $\Delta R_0$  для таких цепочек с дефектом составило 22.88 Å. Значение  $\Delta R_0$  для цепочки такой же длины, но без фениленового кольца в *мета*-положении, составляет всего 4.51 Å, т.е.  $\Delta R_0$  увеличивается в ~4 раза.

Из сказанного выше следует, что непрореагировавшая функциональность ветвящего агента приводит к дефекту сетки и возникновению более гибкого сегмента сетки. Теперь посмотрим, много ли нужно таких дефектов, чтобы это сказалось на свойствах сетки в целом.

Как мы уже говорили, жесткие цепи очень чувствительны к изменению геометрических параметров цепи. Теперь покажем, что введение даже незначительного числа дефектов в цепь (кольцо в *мета*-положении) скажется на жесткости цепи. В качестве параметра жесткости мы воспользовались значением сегмента Куна (уравнение (1)). Методом машинного моделирования построен сополимер, состоящий из фениленовых колец в *пара*- и *мета*-положении, связанных амидными мостиками. Рассмотрим случай статистического сополимера. Назовем звено, содержащее фениленовое кольцо в *пара*-положении, звеном А, а в *мета*-положении – звеном В. Все звенья соединены амидными связями. Вероятности присоединения звеньев А и В равняются их молярным долям  $\omega$  и  $1 - \omega$  соответственно. При по-

строении статистического сополимера с помощью генератора случайных чисел определялось, будет ли к звену А присоединяться звено А или его сменит звено В. В табл. 4 приведены результаты расчетов сегмента Куна для статистических сополимеров, содержащих разное количество звеньев А. Для поли-*n*-бензамида сегмент Куна составляет 942 Å, а для поли-*m*-бензамида 16 Å. Данные табл. 4 показывают, что жесткость цепи, содержащей всего 8% колец в *мета*-положении, уменьшается более чем в 3 раза.

Эти результаты интересно сравнить с данными для регулярных сополимеров, содержащих звенья А и В в том же соотношении, что и статистические сополимеры. В таком случае цепь будет состоять из регулярно чередующихся звеньев В, содержащих одно фениленовое кольцо в *мета*-положении, и блоков из звеньев А с числом колец в *пара*-положении  $k$ , соответствующим их молярной доле в сополимере (табл. 4). Регулярный сополимер строится при этом как простой линейный полимер, структурная единица которого равна сумме блока из звеньев А и звена В. Как видно из данных табл. 4, при одинаковом содержании дефектов (кольцо в *мета*-положении) регулярные сополимеры оказываются более гибкими, чем статистические.

Эти расчеты показали, что введение незначительного числа дефектов, всего 8 - 10% (при этом неважно, будет ли распределение дефектов регулярным или статистическим), приведет к тому, что гибкость такого же числа сегментов сетки увеличится в 4 раза, а это, в свою очередь, скажется на эластичности сетки в целом.

Таким образом, в настоящей работе мы показали, что торсионное вращение вокруг виртуальных связей в сегментах сетки не сказывается на их длине. Существенный вклад в эластичность сетки вносят дефекты другого типа. Это дефекты, возникающие, когда одна из трех функциональностей ветвящего агента (ТКБТА) не вступает в реакцию, и образуется удвоенный сегмент сетки, содержащий в середине фениленовое кольцо в *мета*-положении. Как мы показали, расстояние между концами такого сегмента  $R_0$  существенно зависит от его конформации. Это означает, что сегмент становится более гибким, возрастает его эластичность. Даже незначительное количество таких дефектов, как показано выше, должно приводить к заметному изменению физических свойств сетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 1510.
2. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 235.
3. Aharoni S.M., Murthy N.S., Zero K., Edwards S.F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2533.

4. Aharoni S.M., Edwards S.F. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 18. P. 3361.
5. Tonelli A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1971. V. 11. P. 441.
6. Tonelli A.E. // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1972. V. 13. № 11. P. 1023.
7. Зубков В.А., Бирштейн Т.М., Милевская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1955.
8. Pavlova S.-S.A., Timofeeva G.I., Ronova I.A., Pancratova L.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. № 1. P. 1.
9. Pavlova S.-S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31 (in press).
10. Laupretre F., Monnerie L. // *Eur. Polym. J.* 1978. V. 14. № 4. P. 415.

## Factors Determining the Elastic Modulus of Polyamide Networks

**I. A. Ronova, I. A. Nyrkova, S.-S. A. Pavlova, and A. R. Khokhlov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract** – The reasons that may cause a decrease in the elastic modulus of polyamide networks have been studied by methods of computer simulation. It is shown that torsional rotation about virtual bonds in the segments does not affect the elasticity of the network. A significant effect on the elasticity is produced by defects that appear when one of the three functionalities of the branching reagent does not participate in the reaction. Even an insignificant amount of such defects may noticeably modify the physical properties of the network.