

ционным диизоцианатным методом. Следует отметить, что в отличие от последнего новый метод позволяет синтезировать линейные полиуретаны, свободные от аллофанатных ветвлений и спивок, а также получать полиуретаны на основе диаминов, содержащих различные функциональные ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$), амидные, уретановые и мочевинные группировки, с которыми активированные бис-карбонаты в условиях реакции не реагируют. Кроме того, указанную реакцию можно использовать для получения оптически активных полиуретанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарава Р. Д., Кунчулдия Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Новый метод синтеза полiamидов с использованием активированных диэфиров.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 643.
2. Кацарава Р. Д., Кунчулдия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. Использование активированных бис-пентахлорфениловых эфиров дикарбоновых кислот для синтеза полiamидов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2696.

Институт физиологии
им. И. С. Бериташвили АН ГССР

Поступила в редакцию
16.VI.1980

УДК 541.64:543.422.4

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Журавский Л. В.

В последние годы разработан ряд аналитических методов анализа динамики неупорядоченных твердых тел [1–3]. Используемое обычно в этих методах конфигурационное усреднение приводит к сглаживанию истинных спектральных характеристик конденсированных систем, не имеющих периодической структуры. Поэтому, когда в первых же численных экспериментах по моделированию динамики неупорядоченных твердых тел [4–6] было обнаружено наличие тонкой структуры в их колебательных спектрах, это привело к пониманию важной роли, которую играет кластеризация дефектов в динамике таких систем.

Первоначально численный подход использовали только для решения динамической задачи в неупорядоченных одномерных цепочках и простых двух- и трехмерных решетках с дефектами замещения. Однако Тасуми и Зерби [7] удалось распространить метод отрицательных собственных значений [8] на исследование динамических характеристик реальных высокополимерных соединений, имеющих значительно большее число атомов в элементарной ячейке в отличие от рассматривавшихся ранее систем. Важным преимуществом метода отрицательных собственных значений является возможность получения на его основе не только спектра характеристических колебаний, но и исследование тонкой структуры колебательных спектров неупорядоченных систем. Такое исследование является крайне необходимым при изучении спектров реальных полимеров, структура которых не является идеальной и содержит различные дефекты структурного характера и характера замещений, которые должны быть приняты во внимание при решении динамической задачи и интерпретации наблюдаемых сложных спектров поглощения таких полимеров.

В основе решения динамической задачи для высокомолекулярных соединений лежит проблема нахождения собственных значений динамических матриц очень высокого порядка. Трудности, возникающие при решении такой задачи, могут быть значительно уменьшены, если не учитывать взаимного влияния достаточно удаленных друг от друга полимерных звеньев. Динамическая матрица линейной полимерной молекулы имеет при соответствующем выборе порядка нумерации атомов ленточную фор-

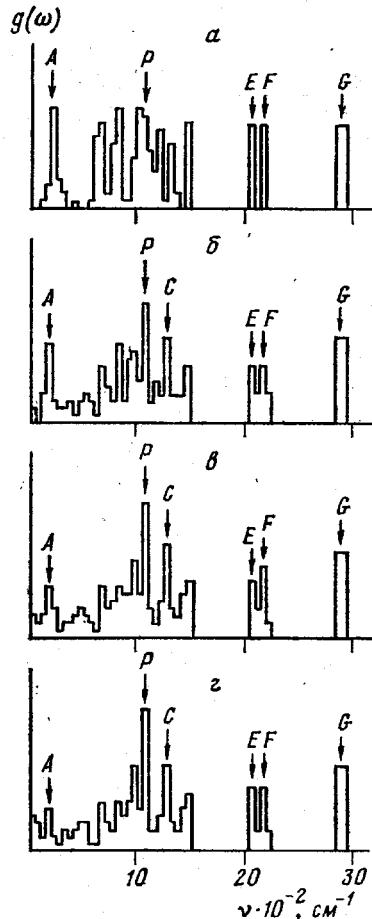


Рис. 1

Рис. 1. Гистограммы колебательных спектров частично дейтерированных полиэтиленовых цепочек из 24 звеньев с различной степенью кластеризации звеньев CD_2 , содержащих кластеры из 1 (а), 3 (б), 6 (в) и 12 звеньев (г)

Рис. 2. Гистограммы колебательных спектров полиэтиленовой цепи из 24 звеньев CH_2 (а) и из 24 звеньев CD_2 (б)

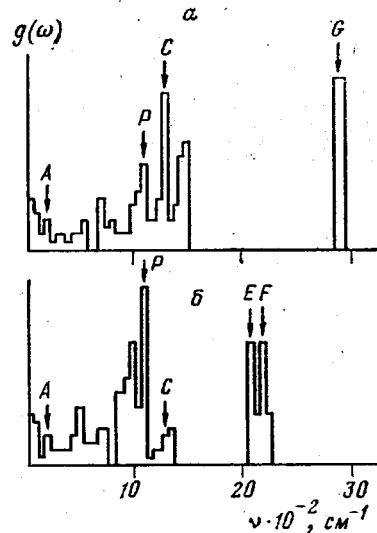


Рис. 2

му. Полуширина ленты, содержащей все ненулевые элементы матрицы, зависит при этом только от числа атомов в элементарной ячейке полимера и от эффективного радиуса действия межатомных сил. Симметричная динамическая матрица молекулы полимера, для нахождения спектра собственных значений которой может быть применен метод отрицательных собственных значений, имеет вид [7]

$$D = M^{-\frac{1}{2}} B F_R B M^{-\frac{1}{2}},$$

где M — диагональная матрица атомных масс молекулы, F_R — матрица, описывающая силовое поле полимерной молекулы, заданное в естественных координатах, B — матрица перехода от декартовых координат к естественным, определяемая соотношением $R = BX$, где R и X — векторы смещений атомов из положения равновесия в естественных и декартовых координатах соответственно.

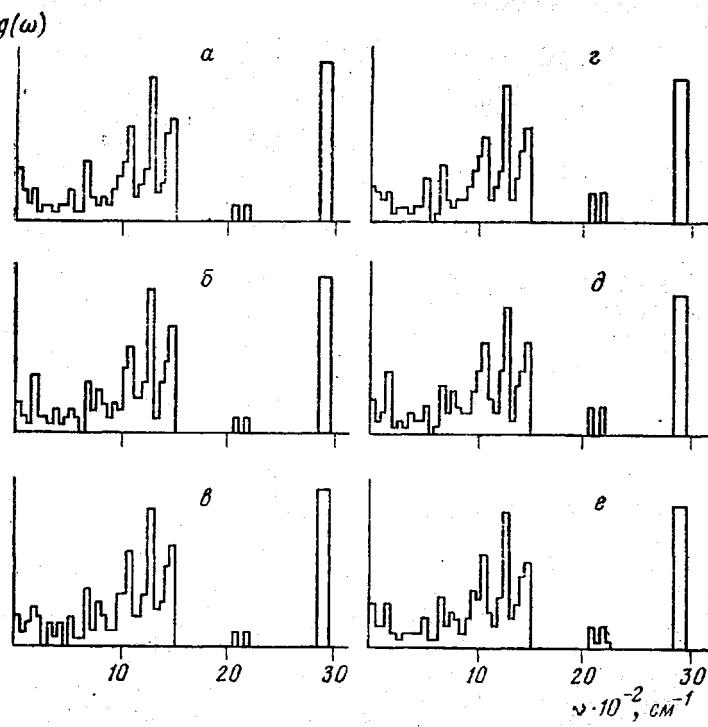


Рис. 3. Гистограммы колебательных спектров полиэтиленовых цепей, содержащих по два кластера из одного звена CD_2 , разделенных 22 (а), 4 (б) и 1 звеном CH_2 (с), и по два кластера из двух звеньев CD_2 , разделенных 20 (д), 2 (д) звеньями CH_2 и образовавших один кластер из 4 звеньев CD_2 (е)

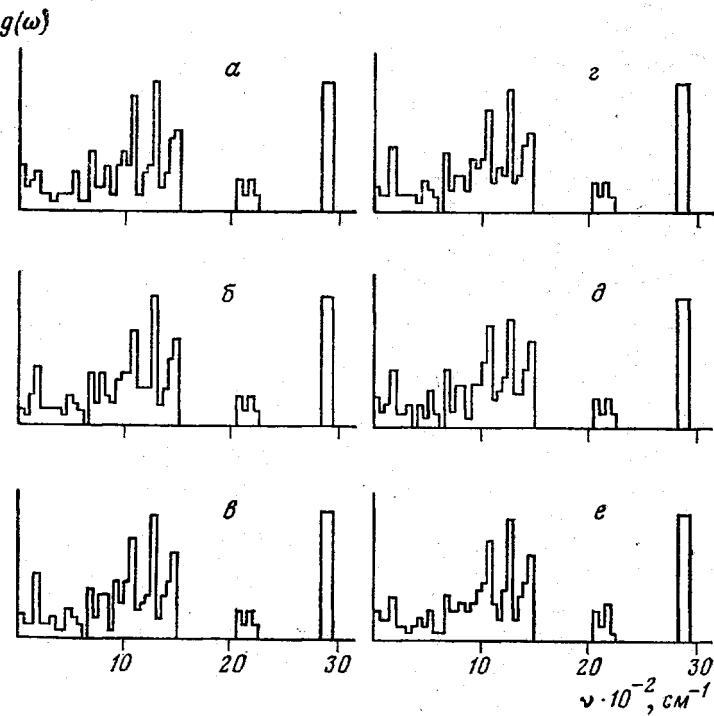


Рис. 4. Гистограммы колебательных спектров полиэтиленовых цепей, содержащих по два кластера из трех звеньев CD_2 , разделенных 18 (а), 6 (б), 4 (с), 3 (д), 1 звеном CH_2 (д) и образовавших один кластер из 6 звеньев CD_2 (е)

Построенная таким образом динамическая матрица D имеет блочно-ленточную форму. Применяя к ней метод отрицательных собственных значений, можно получить плотность колебательных состояний молекулы $g(\omega)$ в виде гистограммы. Значение функции $g(\omega)$ равно числу собственных частот колебаний молекулы, содержащихся в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$. Выбирая шаг $\Delta\omega$ достаточно малым, можно исследовать тонкую структуру спектра в заданном частотном интервале.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния кластеризации дейтерированных звеньев CD_2 в цепи ПЭ на колебательный спектр полимера. Для построения динамической матрицы D молекулы ПЭ было использовано силовое поле, определенное Снайдером [9], что позволило, в отличие от работы [7], провести расчет для пространственной зигзагообразной полиэтиленовой цепи, содержащей кластеры из звеньев CD_2 .

Для определения влияния степени кластеризации дейтерированных звеньев на колебательный спектр ПЭ были рассчитаны спектры цепочек, содержащих по 24 звена. Динамическая матрица, использованная в расчетах, была построена с учетом взаимодействия между соседними звеньями и взаимодействия через одно звено. Дейтерированные звенья CD_2 были объединены в кластеры из 1, 3, 6 и 12 звеньев, разделенных такими же группами звеньев CH_2 . Для сравнения были определены спектры цепочки из 24 звеньев CH_2 и полностью дейтерированной цепочки той же длины. Результаты расчетов представлены в виде гистограмм на рис. 1 и 2.

Из анализа гистограмм следует, что для цепей с низкой степенью кластеризации дейтерированных звеньев характерна более значительная изрезанность спектра, наличие примерно равных по интенсивности пиков во всей спектральной области.

По мере повышения степени кластеризации дейтерированных звеньев происходит «расплывание» острых пиков E и F , соответствующих колебаниям связей C–D на частотах 2100–2200 см^{-1} . В то же время пик G на частотах 2850–2950 см^{-1} , определяемый колебаниями связей C–H, не обнаруживает таких изменений. С ростом степени кластеризации звеньев CD_2 происходит увеличение интенсивности пика P на частоте 1100 см^{-1} , который становится резко доминирующим при наличии в последовательности групп из 4 и более звеньев CD_2 (ср. рис. 1, a и рис. 2, a). В то же время интенсивность пика C на частоте 1300 см^{-1} , преобладающего в спектре линейной цепи, состоящей только из звеньев CH_2 , почти не зависит от степени кластеризации дейтерированных звеньев и уступает интенсивности пика P .

В низкочастотной области (до 600 см^{-1}) рост степени кластеризации звеньев CD_2 приводит к постепенному уменьшению величины пика A на частоте 200 см^{-1} , и к исчезновению областей, в которых поглощение отсутствует.

Следующим этапом в работе было исследование влияния на колебательный спектр частично дейтерированного ПЭ расстояния между кластерами из дейтерированных звеньев. Исследовали спектр линейной цепи из 24 звеньев, содержащей по 2 кластера из одного, двух и трех звеньев CD_2 , в зависимости от расстояния между кластерами. Полученные гистограммы представлены на рис. 3 и 4. При уменьшении расстояния между кластерами из звеньев CD_2 спектр молекулы в высокочастотной области меняется мало. Пики на частотах 2100 и 2200 см^{-1} «расплюются» только при образовании кластера из трех и более звеньев CD_2 .

В области частот до 600 см^{-1} изменение расстояния между кластерами вызывает более значительные изменения в спектре. При этом происходит рост, а затем уменьшение интенсивности пика на частоте 200 см^{-1} по мере сближения кластеров. Как показывает анализ, уменьшение этого пика при локализации кластеров на концах линейной молекулы ПЭ связано с концевыми эффектами. Аналогичное изменение интенсивности пика происходит и при сближении кластеров до расстояния в несколько звеньев,

что связано с влиянием, оказываемым каждым кластером на колебания другого.

Таким образом, результаты проведенного численного эксперимента свидетельствуют о наличии зависимости спектра частично дейтерированного ПЭ от степени кластеризации дейтерированных звеньев в молекуле и от расстояния между кластерами. При этом наибольшим изменениям подвергается низкочастотная (до $600-800 \text{ см}^{-1}$) область спектра, в которой наблюдаются закономерные изменения интенсивностей ряда пиков на общем фоне возрастания изрезанности спектра по мере дробления кластеров и уменьшения расстояния между ними.

Результаты настоящей работы находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными о спектре поглощения частично дейтерированного ПЭ [9, 10] и несомненно окажутся полезными при анализе спектров поглощения неупорядоченных частично дейтерированных полимерных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davies R. W., Langer T. S. Self-Consistent Field Approximation for the Frequency Spectrum of a Disordered Chain. — Phys. Rev., 1963, v. 134, p. 163.
2. Elliott R. J., Taylor D. W. Vibrations of random dilute alloys. — Proc. Roy. Soc. A, 1967, v. 296, p. 161.
3. Domb C. On one-dimensional vibrating systems. — Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. 276, p. 418.
4. Dean P. Vibrational spectra of diatomic chains. — Proc. Roy. Soc. A, 1960, v. 254, p. 507.
5. Dean P. Vibrational spectra of diatomic chains. II. — Proc. Roy. Soc. A, 1961, v. 260, p. 263.
6. Payton D. N., Visscher W. M. Dynamics of Disordered Harmonic Lattices. I. Normal-Mode Frequency Spectra for Randomly Disordered Isotopic Binary Lattices. — Phys. Rev. A, 1967, v. 154, p. 802.
7. Tasumi M., Zerbi G. Vibrational Analysis of Random Polymers. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3813.
8. Dean P., Martin J. L. A method for determining the frequency spectra of disordered Lattices in two-dimensions. — Proc. Roy. Soc. A, 1960, v. 259, p. 409.
9. Snyder R. G., Schachtschneider J. H. Vibrational analysis of the *n*-paraffins-I. — Spectrochim. Acta, 1963, v. 19, p. 85.
10. Tasumi M., Shimanouchi T., Kenjo H., Ikeda S. Molecular Vibrations of Irregular Chains. I. Analysis of Infrared Spectra and Structures of Polymethylene Chains Consisting of CH_2 , CHD and CD_2 Groups. — J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 1011.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы

Поступила в редакцию
17.VI.1980

УДК 541.64:539.3

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Барченев Г. М., Савин Е. С.

В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм деформации полимеров. Наиболее вероятным для ориентированных полимеров считается механизм, связанный с конформационными изменениями. Теория о поворотно-изомерном механизме деформации отдельной полимерной цепи была развита в работе [1], а затем подтверждена прямыми