

# КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРЕ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Халатур П. Г.*

Конформационные характеристики полимерной цепи в разбавленном растворе зависят главным образом от типа ближних и дальних внутримолекулярных взаимодействий. Ближние взаимодействия (наряду с химическим строением) определяют равновесную жесткость цепи; они часто слабо связаны с изменениями внешних условий: температуры, термодинамического качества растворителя и др. Напротив, взаимодействие между далекими вдоль по цепи мономерами может в значительной мере меняться под влиянием этих факторов. При определенных внешних условиях возможны резкие изменения конформации цепи, в частности, переход «клубок — глобул» при понижении температуры. В работах [1—8] было экспериментально установлено, что те или иные конформационные превращения могут претерпевать и весьма короткие цепи. Конкретно речь идет о поведении молекул *n*-алканов, которые, находясь в растворе, способны при вариации температуры и (или) качества растворителя переходить из клубка в складчатую конформацию [1, 2, 4]. Исследование этого явления и является целью данной работы.

Ниже с помощью метода Монте-Карло рассчитана средняя потенциальная энергия цепей  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  с числом С—С-связей  $n \leq 100$  в зависимости от длины цепи, температуры и термодинамического качества растворителя.

Молекулы *n*-алканов моделировали цепью, состоящей из групп  $\text{CH}_2$  (и  $\text{CH}_3$ ), соединенных связями фиксированной длины (1,53 Å). Смену состояний цепи осуществляли в результате поворотной изомеризации. Выбор значения угла внутреннего вращения  $\Phi$  (0, 120 или  $-120^\circ$ ) вокруг данной связи С—С проводили с помощью датчика случайных чисел, равномерно распределенных между 0 и 1. Вероятность выбора того или иного значения  $\Phi$  зависела как от соотношения между потенциальными энергиями поворотных изомеров ( $T$ ,  $G^+$ ,  $G^-$ ) данной связи С—С, так и от состояния предшествующей связи (детали изложены в работе [9]). Разницу между потенциальными энергиями поворотных изомеров соседних пар скелетных связей принимали в соответствии с данными работ [9, 10]. Кроме того, допускали случайные колебания валентных углов ССС (возле  $112^\circ$  с амплитудой  $4^\circ$ ) и углов внутреннего вращения (с амплитудой  $8^\circ$ ) возле равновесных положений. Изменение температуры влияло на жесткость цепи: при увеличении  $T$  жесткость убывала за счет повышения вероятности менее выгодных свернутых *гом*-изомеров. Взаимодействие любых двух мономеров (которые рассматривались как жесткие сферы с диаметром 3 Å) через 5 и более скелетных связей учитывали так же, как и в работе [9], потенциалом

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{при } r_{ij} < d_1 \\ \varepsilon [(r_0/r_{ij})^{12} - 2(r_0/r_{ij})^6] & \text{при } d_1 \leq r_{ij} \leq d_2 \\ 0 & \text{при } r_{ij} > d_2 \end{cases}$$

Здесь  $d_1 = 3$  Å — жесткий диаметр мономера (групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ );  $d_2 = 6$  Å,  $r_0 = 4$  Å — равновесное расстояние,  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы (в кал/моль). Величина  $\varepsilon$  служила параметром, характеризующим термодинамическое качество растворителя (см. [9]).

Была рассчитана средняя потенциальная энергия дальних взаимодействий —  $\langle E \rangle$ , отнесенная на один мономер

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{n-4} \sum_{j=i+5}^{n+1} f(r_{ij}) \right\rangle / (n+1)$$

Расчеты проводили в зависимости от температуры при различных значениях параметра  $\varepsilon$  для цепей с числом скелетных связей  $n = 20, 40$  и  $100$ <sup>1</sup>. Требуемые вели-

<sup>1</sup> Конформационные характеристики рассмотренной модельной цепи (перsistентные длины, распределение поворотных изомеров, положение  $\theta$ -точки в зависимости от жесткости и т. д.) подробно описаны ранее [9, 11—14].

чины усредняли по формуле Больцмана. Число независимо генерированных цепей (в которых отсутствовали самопересечения, т. е.  $r_{ij} > d_1$  при  $|i-j| \geq 5$ ) достигало  $2 \cdot 10^5$ . Использовали вычислительную машину ЕС-1040.

На рис. 1 показана величина  $-\langle E \rangle$ , отнесенная на одно звено цепи  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$ , в зависимости от параметра  $\varepsilon$  при двух температурах. Как следует из рисунка, в случае малых  $\varepsilon$  величина  $-\langle E \rangle$  возрастает с увеличением температуры, что объясняется увеличением доли свернутых гош-изомеров. При  $\varepsilon \geq 50$  кал/моль соотношение между величинами  $-\langle E \rangle$  при различных температурах иное. Видно, что по мере роста параметра  $\varepsilon$  кривая 1 обнаруживает тенденцию к насыщению и имеет S-образный

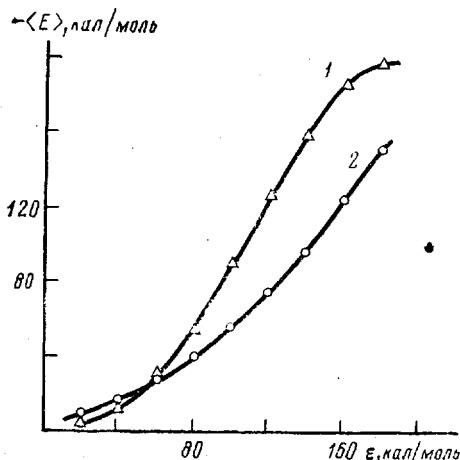


Рис. 1

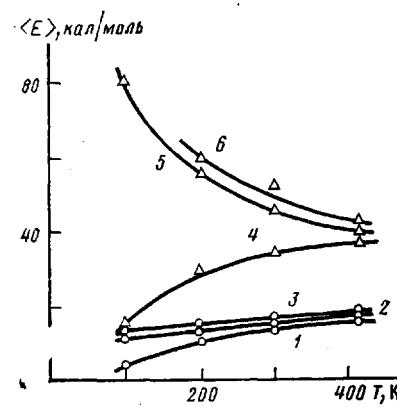


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость средней потенциальной энергии цепи  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$ , отнесенной на одно звено, от параметра  $\varepsilon$  при 200 (1) и 413 К (2)

Рис. 2. Зависимость средней потенциальной энергии, отнесенной к одному звену цепи, от температуры при  $\varepsilon=40$  (1-3) и 80 кал/моль (4-6) и количество связей С—С в цепях 20 (1, 4), 40 (2, 5) и 100 (3, 6)

характер, свойственный кооперативным процессам. Более четко такая зависимость выражена для длинных цепей различной жесткости (см. рис. 2 работы [12]). Отметим, что подобная закономерность изменения потенциальной энергии была установлена для решеточных моделей полимерной цепи с постоянной [15-19] и варьируемой [20, 21] жесткостью.

Увеличение  $-\langle E \rangle$ , наблюдаемое с ростом  $\varepsilon$ , свидетельствует о переходе цепи из клубокообразной конформации (при малых  $\varepsilon$ ) в другую, более компактную и выгодную конформацию.

На рис. 2 величина  $-\langle E \rangle$  представлена в зависимости от температуры для цепей различной длины при  $\varepsilon=40$  и 80 кал/моль. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: в случае короткой цепи ( $n=20$ ) при обоих значениях  $\varepsilon$  величины  $-\langle E \rangle$  и  $T$  изменяются симбатично, при  $n > 20$  увеличение  $\varepsilon$  от 40 до 80 кал/моль меняет характер температурной зависимости  $-\langle E \rangle$  на антибатный. Кроме того, как видно из рис. 2, при любых  $\varepsilon$  и  $T$  величина  $-\langle E \rangle$  пропорциональна  $n$ , что, в частности, объясняется уменьшением роли поверхностных эффектов с ростом длины цепи. Для цепей с одинаковым числом мономеров разница между величинами  $-\langle E \rangle$ , полученными при различных  $\varepsilon$ , уменьшается при повышении температуры.

Таким образом, потенциальная энергия  $-\langle E \rangle$  зависит как от длины цепи, так и от температуры и параметра  $\varepsilon$ . Характер изменения  $-\langle E \rangle$  (рис. 1, 2) обязан различному влиянию ближних и дальних внутримолекулярных взаимодействий на конформацию полиметиленовых цепей. Как

уже говорилось, при низких температурах возрастает доля энергетически более выгодных транс-изомеров связей С—С, что делает цепи более вытянутыми и жесткими. Следствием этого является уменьшение числа внутримолекулярных контактов и величины  $-\langle E \rangle$  при малых значениях параметра  $\varepsilon$ . В то же время в достаточно длинных и умеренно жестких цепях контактирование может осуществляться протяженными участками, что ведет к образованию складчатых конформаций. Хотя вероятность возникновения таких конформаций невелика, при достаточно больших  $\varepsilon$  энергетический выигрыш обеспечивает их устойчивость (см. рис. 1, кри-  
вая 1, а также рис. 2 работы [12]).

Отметим, что, как показывают оценки работы [22], для образования петли в складке требуется  $\sim 7$  групп  $\text{CH}_2$  (если первую и седьмую группы фиксировать в положениях, определяемых оптимальными условиями для антипараллельной ориентации соседних участков цепи в плоскости [110]). Однако в этом случае возникают стерические затруднения, обязанные «пентановому эффекту» (в петле соседствуют гош-конформации разного знака). Более вероятно складывание в плоскости [200], когда в образовании петли участвуют пять метиленовых групп [23]. При этом реализуется следующая последовательность поворотных изомеров ...T(G<sup>+</sup>G<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>G<sup>+</sup>)T... [23]. Подобные выводы были получены также Тонелли [24] в результате полного перебора всех возможных конформаций цепочек  $\text{C}_6\text{—C}_{15}$ .

С другой стороны, повышение температуры, увеличивая долю гош-изомеров связей С—С, ослабляет притяжение мономеров. Это ведет к тому, что цепь из складчатой конформации переходит в статистический клубок с меньшими значениями  $-\langle E \rangle$  (рис. 2, кривые 5, 6). Напротив, рост температуры в том случае, когда параметр  $\varepsilon$  невелик, обусловливает переход цепи из вытянутой конформации в клубкообразную, что сопровождается увеличением числа контактов между мономерами и некоторым возрастанием  $-\langle E \rangle$  (рис. 2, кривые 1—3, и соответствующие участки кривых 1 и 2 на рис. 1). Сказанное выше относится к сравнительно длинным цепям. Иначе ведут себя короткие цепи. Число внутримолекулярных контактов в коротких цепях мало, и их поведение в значительной степени связано с ближними взаимодействиями, т. е. с характером внутреннего вращения. По-видимому, образование складчатых конформаций в полиметиленовых цепях практически невозможно, если  $n$  меньше некоторого значения ( $\sim 20$ ). Поэтому при любых  $\varepsilon$  в области низких  $T$  короткие цепи находятся в вытянутой конформации и приближаются к клубку с ростом температуры. Из рис. 2 видно, что при  $n=20$  характер изменения  $-\langle E \rangle$  практически одинаков при обоих значениях параметра  $\varepsilon$ . Сделанные выводы могут быть сопоставлены с упоминавшимися выше экспериментальными данными [1—8].

Так, согласно работам [1—4], при увеличении числа метиленовых групп в цепи  $n$ -алканов могут проявляться кооперативные структурные переходы. Например, исследование спектров ЯМР 2%- и 6%-ных растворов алканов  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$  —  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  при 358К в  $\alpha$ -хлорнафталине позволило установить следующие закономерности: при числе углеродных атомов в цепи  $\leq 20$  в спектрах имеется всегда один пик, связанный с сигналом протонов метиленовых групп; для более длинных цепей в ряде случаев наблюдается расщепление этого сигнала на два пика. Такое явление объясняется тем, что достаточно длинные цепи могут при некоторых обстоятельствах находиться в растворе в складчатой конформации; при этом имеется два типа протонов: к одному из них доступ молекул растворителя затруднен (эти протоны принадлежат «внутренним» метиленовым группам), а к другому — свободен [2, 4]. Расщепление наблюдается при добавлении в раствор 9-хлорантрацена (являющегося осадителем для полиметиленена) и, напротив, исчезает при добавлении хлорбензола (хороший растворитель). Эти результаты можно сопоставить с результатами рас-

чата, показанными на рис. 1 и 2, где при ухудшении качества растворителя отражен переход цепи из развернутой конформации в более компактную. Отмечено также [1–4], что в случае достаточно длинной цепи по мере повышения температуры расщепление становится менее выраженным и постепенно оба пика сливаются в один. Это, по мнению авторов работ [2, 4], свидетельствует о переходе цепи из складчатой конформации в развернутый клубок (своеобразное «плавление»). Наши результаты согласуются с этими данными.

В заключение автор благодарит Ю. Г. Папулова за ценные обсуждения, а также рецензента этой работы, замечания которого были весьма полезны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Liu K.-J. NMR Studies of Polymer Solutions.— *J. Polymer Sci. A-2*, 1967, v. 5, № 9, p. 1199.
2. Liu K.-J. NMR Studies of Polymer Solutions. II. Polyethylene.— *J. Polymer Sci. A-2*, 1967, v. 5, № 9, p. 1209.
3. Huggins M. L., Kennedy J. W. Thermodynamic Properties of Liquids Including Solutions. XV. Intramolecular Contacts and their Effects on Excess Enthalpies of Solutions of Chain Molecules, Especially Benzene Solutions of Normal Alkanes and Polymethylenes.— *Polymer J.*, 1979, v. 11, № 4, p. 315.
4. Бори Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул / Пер. с англ. под ред. И. Я. Слонима, М.: Химия, 1977, с. 143.
5. Winnik M. A., Lemire A., Saunders D. S., Lee C. K. Phosphorescence of Substituted Benzophenones in Solution. Probes for the Conformation of Hydrocarbon Chains in Polar and Protic Solvents.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, № 7, p. 2000.
6. González de la Campa J. I., Barrales-Rienda J. M., González Ramos J. Study of Conformational Changes of N-(n-Alkyl)maleimides with Chain Length.— *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 5, p. 989.
7. Allegra G. Chain Folding and Polymer Crystallization: A Statistical-mechanical Approach.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, № 12, p. 5453.
8. Winnik M. A., Mar A., Reynolds W. F., Dais Ph., Clin B., Caussada B. The NMR Spectra of Normal Alkanes and the Conformation of Linear Hydrocarbons in Aromatic Solvents.— *Macromolecules*, 1979, v. 12, № 2, p. 257.
9. Халатур П. Г. Размеры и форма клубков полиметиленов в растворе. Имитация на ЭВМ.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
10. Abe A., Jernigan R. L., Flory P. J. Conformational Energies of n-alkanes and the Random Configuration of Higher Homologs Including Polymethylene.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, № 4, p. 631.
11. Халатур П. Г. Исследование объемных эффектов в цепях полиметиленов методом Монте-Карло.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1090.
12. Халатур П. Г. Изучение структуры цепей полиметиленов в растворе методом Монте-Карло.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2050.
13. Халатур П. Г. Некоторые характеристики перехода клубок — глобула в молекулярных цепях.— В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1980, с. 96.
14. Папулов Ю. Г., Халатур П. Г. Конформационные расчеты. Калинин: Изд-во КГУ, 1980.
15. Wall F. T., Windwer S., Gans P. J. Monte Carlo Study of Coiling-type Macromolecules. II. Statistical Thermodynamics.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, № 9, p. 2228.
16. Mazur J. Non-self-intersecting Random Walks in Lattices with Nearest-neighbor Interactions.— *Adv. Chem. Phys.*, 1969, v. 15, № 2, p. 261.
17. Barber M. N., Ninham B. W. Random and Restricted Walks. Theory and Applications. N. Y.: Gordon & Breach Science Publishers, 1970, p. 60, 81.
18. Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science / Ed. by G. G. Lowry. N. Y.: Marcel Dekker, Inc, 1970, 329 p.
19. Дащевский В. Г. Машинные эксперименты в конформационной статистике олигомеров и полимеров.— В кн.: Итоги науки и техники. Органическая химия. М.: ВИНИТИ, 1975, с. 5.
20. Ельяшевич А. М., Скворцов А. М. Исследование конформационных свойств полимерных цепей различной жесткости методом Монте-Карло.— Молек. биол., 1971, т. 5, № 2, с. 204.
21. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Сарiban A. A. Изучение термодинамических характеристик полимерных цепей в растворе методом Монте-Карло.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2734.
22. Harrison I. R., Juska T. Estimations of Fold Surface Densities Using Space-filling Models.— *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, 1979, v. 17, № 3, p. 491.

23. Пахомов П. М., Цобкалло Е. С., Корсуков В. Е., Новак И. И. Конформационная структура полиэтилена, закристаллизованного при повышенном давлении.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 120.
24. Tonelli A. E. Polyethylene and Polytetrafluoroethylene Crystals: Chain Folding, Entropy of Fusion and Lamellar Thickness.— Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 695.

Калининский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
11.VIII.1980

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

Котон М. М., Лайус Л. А., Глухов Н. А.,  
Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Лучко Р. Г.

С целью более глубокого изучения особенностей строения пиромеллитового диангидрида (ПМДА), связанных с наличием в молекуле жесткого бензольного кольца и влияния его на свойства полипиромеллитимидов было проведено непосредственное гидрирование ПМДА. Получен его аналог, не содержащий двойных связей, т. е. диангидрид циклогексантетракарбоновой кислоты (ДЦК). Изомерный состав полученных продуктов гидрирования не определяли. На основе диангидрида ПМДА и его гидрированного аналога ДЦК в одинаковых условиях были синтезированы полииимида с различными диаминами двухстадийным методом.

Настоящая работа посвящена как сравнительному изучению свойств полученных полииимидов в виде пленок, так и изучению способности к прессованию полииимидов на основе ДЦК.

Водный раствор натриевой соли пиромеллитовой кислоты гидрировали водородом в присутствии Ni-Ренея при температуре 200° и давлении 10–13 МПа в течение 3–4 ч. Полученный раствор отделяли от катализатора, и натриевую соль циклогексантетракарбоновой кислоты переводили в кислоту подкислением раствора до pH 1–2 и выпариванием досуха. Полученную кристаллическую массу для выделения диангидрида циклогексантетракарбоновой кислоты подвергали возгонке при температуре 230–240° и остаточном давлении 0,1–0,6 Па. Полученный диангидрид имел т. пл. 248–250°.

Найдено, %: С 53,68, 53,70; Н 3,60, 3,56. Вычислено, %: С 53,57; Н 3,57.

Получение полiamидокислот (ПАК) проводили обычным путем в амидных растворителях при концентрации мономеров не выше 20 вес. %. К раствору диамина в амидном растворителе добавляли при перемешивании эквивалентное количество диангидрида. После образования однородного прозрачного раствора полiamидокислоты его выдерживали от 24 до 48 ч при 0°, при этом характеристическая вязкость раствора увеличивалась от 0,5 до 1–1,5 дL/г.

Пленки ПАК формировали из растворов методом полива на стеклянной подложке. Имидизацию ПАК в ПИ проводили в режиме ступенчатого подъема температуры (по 25° через каждые 0,5 ч) до 300°.

Следует отметить, что пленки на основе ДЦК, полученные из растворов в ДМАА и ДМФ, почти бесцветные, а в случае N-метилпирролидона — слегка желтоватые.

Свойства пленок на основе ПМДА и ДЦК представлены в таблице.

Замена в диангидриде бензольного кольца на циклогексановое, заметно понижает температуру размягчения полииимидов. Кроме того пленки полииимидов на основе ДЦК растворимы в амидных растворителях и в м-крезоле. В этом отношении они подобны другим циклоалифатическим полииимидам [1].

Раствор пленки полииимида на основе ДЦК и 4,4'-диаминодифенилового эфира в N-метилпирролидоне при 20° имеет значение  $[\eta]=0,56$  дL/г. После