

УДК 541.64:539.2

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Борисанова Л. М., Засурская Л. А., Зоркий Н. М.

На примере ПЭ разработана методика теоретического предсказания кристаллической структуры полимера без использования экспериментальных данных об укладке цепей в кристалле. Принципиально возможные укладки ромбического ПЭ были получены с помощью метода симметрии потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия. Количественные характеристики выведенных укладок определены на основе минимизации потенциальной энергии, вычисленной в атом-атомном приближении. Предложенная методика позволяет отобрать ограниченное число вариантов укладки полимерных цепей, среди которых оказываются структуры, близкие к экспериментально наблюдаемым.

Экспериментальные дифракционные методы не дают достаточно полных сведений о строении полимерных кристаллов, поэтому весьма важной и актуальной становится задача расчетно-теоретического определения их структуры. В настоящем исследовании мы ставили своей целью разработать соответствующую методику, используя в качестве простейшей модели ПЭ.

Расчетное предсказание ван-дер-ваальсовой структуры стало возможным благодаря разработке эффективных атом-атомных потенциалов, дающих универсальное средство расчета энергии невалентных взаимодействий. Использование метода атом-атомных потенциалов для анализа кристаллической структуры ПЭ позволило рассчитать параметры элементарной ячейки, углы, характеризующие относительное расположение цепей, теплоту сублимации [1—9], исследовать возможные пути перехода ромбической модификации в моноклинную [6]. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1 и 2, в которых для сравнения даны также экспериментальные данные для ромбического [10—12] и моноклинного ПЭ [13]. В работах [1—9] использовали модель жесткой цепи. Большинство расчетов [1—7] выполнено в рамках известного структурного класса¹, т. е. пространственная группа симметрии и число цепей на ячейку k брали из эксперимента. При этом, как правило, осуществлялся только спуск в локальный минимум энергетической поверхности. В работах [8, 9] авторы не только определили количественные характеристики укладок ПЭ, но и попытались вывести возможные структурные классы кристаллов ПЭ.

Тей с соавт. [8] рассчитали оптимальное расположение двух цепей ПЭ как функцию расстояния между цепями и азимутального угла. Зафиксировав вторую цепь в положении, соответствующем одному из найденных минимумов, авторы последовательно добавляли третью, четвертую и пятую цепи. Одно из оптимальных расположений пяти цепей оказалось близким к структуре ромбического ПЭ. На этом основании был сделан вывод о том, что найденное оптимальное расположение двух изолированных цепей сохраняется в кристалле. Допуская наличие оси 2, в исходной цепи и учитывая элементы симметрии, связывающие две цепи, расположение которых отвечает минимуму энергии, авторы вывели 10 возможных вариантов укладки цепей ПЭ.

Умарова и Дашевский [9] искали оптимальные укладки ПЭ в ходе минимизации энергии триклиновой структуры ($P1, k=2$); при этом энергию

¹ Под структурным классом цепочечного кристалла мы понимаем совокупность кристаллических структур с одинаковой пространственной группой, в которой цепи расположены одинаково относительно элементов симметрии кристалла.

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для ромбической модификации ПЭ ($Pnam$; $k = 2$)

a , нм	b , нм	φ , град	$-U$, кДж/моль	Литература
Вычислено				
0,720	0,495	47–48	7,79	[1]
0,72	0,50	48	12,14	[2]
0,7122	0,4874	46,7	—	[3]
0,7156	0,4894	46,3	7,62	[4]
0,715	0,490	48	7,95	[5]
0,725	0,500	46	7,24	[5]
0,711	0,492	48	7,58	[6]
0,709	0,491	—	—	[7]
0,715	0,484	47,5	8,71	[8]
0,735	0,506	47,5	6,70	[8]
0,698	0,483	48	12,10	[9]
Найдено				
0,716	0,486	—	—	[10], 40 К
0,740	0,493	41,2	—	[11], 300 К
0,7388	0,4929	45,5	—	[12], 300 К

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для моноклинной модификации ПЭ ($B 2/m$, $k = 2$)

a , нм	b , нм	γ , град	φ , град	$-U$, кДж/моль	Литература
Вычислено					
0,809	0,448	103,0	6,0	7,75	[6]
0,800	0,430	100,2	8,2	8,88	[8]
0,824	0,453	102,0	7,0	6,82	[8]
0,772	0,433	99,0	1,0	12,14	[9]
Найдено					
0,809	0,479	107,9	17,9	—	[13]

рассматривали как функцию параметров решетки, относительного сдвига и независимого вращения цепей. Координаты самого глубокого минимума соответствовали триклинной структуре. Структуры ромбического и моноклинного ПЭ удалось получить (в хорошем соответствии с экспериментальными данными) только на основе допущения о том, что относительный сдвиг цепей имеет фиксированную величину, а вращение цепей не является независимым.

В отличие от цитируемых работ в данной работе предпринята попытка вывести оптимальную структуру ромбического (ортогонального) ПЭ без использования данных об укладке макромолекул в кристалле и не прибегая к произвольным допущениям. Принципиально возможные укладки ромбического ПЭ мы получили с помощью метода симметрии потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия [14]. Количественные характеристики выделенных укладок определили на основе минимизации потенциальной энергии, вычисленной в атом-атомном приближении.

Энергия цепочечного кристалла включает энергию межатомных взаимодействий внутри цепей и между ними. Можно полагать, что из-за существенного различия этих составляющих энергия цепи, а следовательно, и ее геометрические характеристики не зависят от пространственного расположения цепей. Поэтому при выводе оптимальной укладки мы, как и авторы работ [1–9], оставляли неизменными численные характеристики

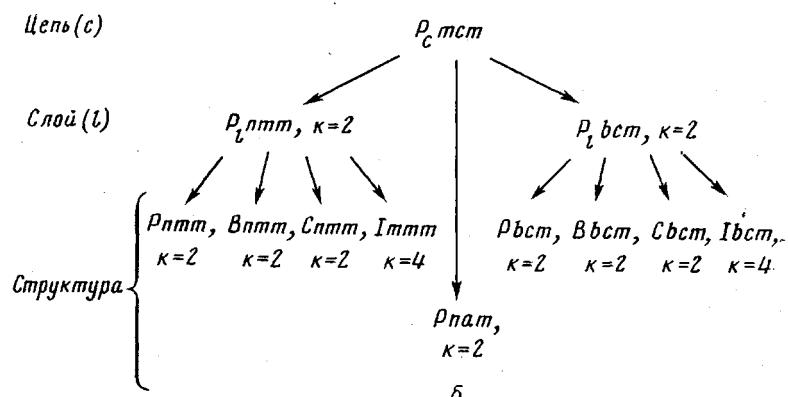
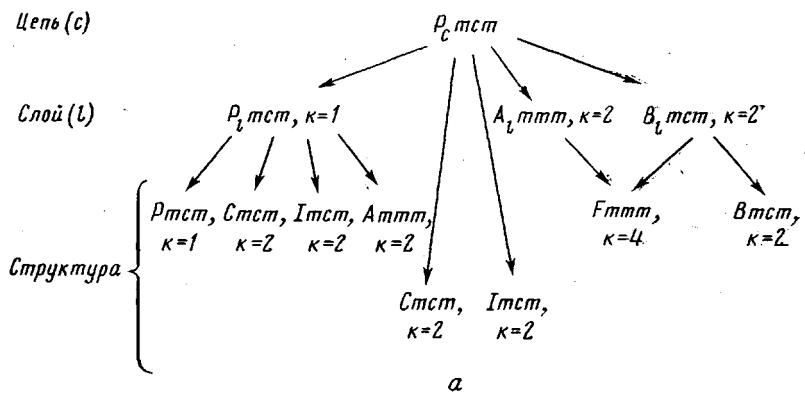


Рис. 1. Схема вывода структурных классов для цепей симметрии P_{ctcmst} в случаях, когда плоскости цепей параллельны (а) или располагаются под произвольным углом (б)

цепей. Модель цепи представляет собой плоский углеродный зигзаг с углом С—С—С, равным 112° [11], и табличными значениями длин связей С—С и С—Н 0,154 и 0,109 нм соответственно. Атомы водорода лежат в плоскостях, перпендикулярных оси цепи, угол Н—С—Н принимали равным $109,5^\circ$. Симметрия цепи описывается группой P_{ctcmst} с двумя группами CH_2 на период цепи. Расчеты [15] показали, что именно эта конформация цепи является наиболее устойчивой для ПЭ.

Вывод возможных типов укладки. Стандартная процедура метода симметрии потенциальных функций [16, 17] для любой цепи симметрии P_{ctcmst} дает 24 варианта укладки, которые относятся к 17 структурным классам, представленным на рис. 1. Видно, что 3 варианта укладки ($Cstcmst, k=2$; $Istmst, k=2$; $Pnatt, k=2$) возникают непосредственно из цепей, а в остальных укладках цепи первоначально образуют слои, наложение которых приводит к той или иной структуре (слоисто-цепочечные структуры).

Можно полагать, что наиболее вероятными должны быть укладки с произвольной ориентацией цепей и укладки, получаемые непосредственно из цепей без образования промежуточного слоя [18]. Этим условиям удовлетворяет только структура симметрии $Pnatt, k=2$. Именно в таком структурном классе кристаллизуется ПЭ при обычных условиях [11]. Однако в принципе не исключено возникновение и других структур, фигурирующих на рис. 1. Поэтому при последующем энергетическом расчете мы рассмотрели все эти возможности.

Наряду с ортогональной структурой класса $Pnatt, k=2$ известна и другая (менее характерная) модификация ПЭ [13], относящаяся к клас-

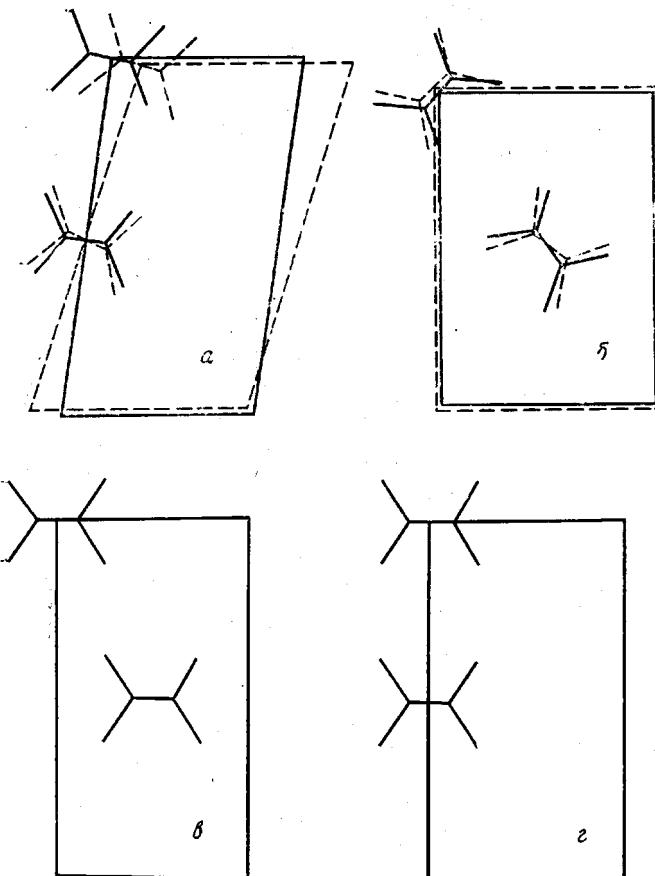


Рис. 2. Схематическое изображение различных укладок, отвечающих минимуму энергии $B2/m$, $k=2$ (а); $Pnam$; $k=2$; $\varphi=49,40^\circ$ (б); $Pnam$, $k=2$; $\varphi=90,41^\circ$ (в); $Pbcm$, $k=2$ (г). Штриховые линии соответствуют экспериментально найденным укладкам [12, 13]

су $B2/m$, $k=2$. Такая укладка в числе наиболее вероятных также выводится на основе метода симметрии потенциальных функций, если допустить возмущение потенциальной функции [14]. Поскольку в настоящей работе ставилась цель получить расчетно-теоретическим путем лишь структуру ромбического (ортогонального) ПЭ, полное рассмотрение структур, в которых возникает возмущение потенциальных функций, нами было опущено. Тем не менее для более глубокой интерпретации результатов, относящихся к ортогональному ПЭ, мы провели энергетические расчеты и для моноклинной структуры класса $B2/m$, $k=2$.

Расчет оптимальной укладки. Численные значения параметров, характеризующие оптимальное расположение цепей (параметры ячейки, угол поворота цепи φ), можно найти путем минимизации потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, которую рассматривали как функцию этих параметров.

Величину энергии структуры U вычисляли в атом-атомном приближении с помощью потенциалов 6-12 и 6-ехр с несколькими наборами параметров [3, 19]. Электростатическую составляющую энергии не учитывали, поскольку она не должна играть существенной роли в ПЭ.

Поиск минимума функции многих переменных представляет собой весьма громоздкую вычислительную задачу. Используемый метод симметрии потенциальных функций позволяет уменьшить число варьируемых параметров, поскольку минимизация энергии осуществляется отдельно для каждого структурного класса. Во всех ортогональных укладках относительный сдвиг цепей (согласно принятому методу расчета)

принимает значение 0 или $c/2$ и поэтому, как и сам параметр c , характеризующий период цепи, не входит в число варьируемых параметров.

Таким образом, энергию ортогональных структур вычисляли как функцию параметров ячейки a и b и угла поворота цепей φ (угол между плоскостью зигзага и параметром b), а в случае моноклинной структуры $B2/m$, $k=2$ — как функцию параметров a , b и угла моноклинности γ .

Поиск глобального минимума энергетической поверхности был реализован с помощью метода оврагов, который позволяет исследовать многомерную поверхность, «переваливая через небольшие хребты и огибая высокие горы» [20]. В целях экономии машинного времени сначала проводили «грубое» исследование энергетической поверхности с использованием потенциала 6-12 и с малой сферой суммирования (0,6 нм). Найденные таким образом положения минимумов были уточнены с большей сферой суммирования (1,5 нм) на основе потенциала 6-эксп. Расчет с несколькими вариантами параметров потенциала [3, 19] показал, что положения минимумов практически не зависят от выбора параметров, хотя абсолютные значения энергии могут значительно изменяться. На энергетической поверхности ПЭ было найдено множество минимумов, среди которых выделяются четыре наиболее низких и примерно одинаковых по глубине. Характеристики структур, отвечающие найденным минимумам, даны в табл. 3. Остальные минимумы оказались более чем на 2,5 кДж/моль выше приведенных. Схематическое изображение наиболее выгодных укладок дано на рис. 2. Как видно из данных, приведенных в табл. 1–3, две укладки (рис. 2, а, б) оказались близкими по своим параметрам к экспериментально определенным структурам.

Наиболее глубокий минимум соответствует моноклинной укладке. Наименее выгодна, согласно расчету потенциальной энергии, ромбическая укладка, близкая к экспериментальной. Однако энергетические различия между всеми четырьмя оптимальными упаковками очень малы и

Таблица 3:

Характеристики минимумов энергетической поверхности ПЭ

Структурный класс	a , нм	b , нм	γ , град	φ , град	$-U$, кДж/моль
$B2/m$, $k=2$	0,799	0,427	98,65	8,65	10,72
$Pnam$, $k=2$	0,710	0,475	—	49,40	10,59
$Pnam$, $k=2$	0,425	0,784	—	90,41	10,68
$Pbcm$, $k=2$	0,427	0,783	—	89,65	10,72

могут быть легко компенсированы колебательной составляющей свободной энергии. Расчет колебательной энергии показал [21], что при 300 К вклад этой составляющей для ромбического ПЭ на 0,3–0,5 кДж/моль больше, чем для моноклинного ПЭ, что и объясняет устойчивость первого при комнатной температуре.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что расчет потенциальной энергии в атом-атомном приближении в сочетании с методом симметрии потенциальных функций в принципе позволяет отобрать априори весьма ограниченное число вариантов укладки полимерных цепей, среди которых оказываются и структуры, близкие к экспериментально наблюдаемым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Odajima A., Maeda T. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 15, p. 55.
2. McMahon P. E., McCullough R. L., Schlegel A. A. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 11, p. 4123.
3. Williams D. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 11, p. 4680.
4. Wobser G., Blasenbrey S. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 241, № 1–2, S. 985.

5. McCullough R. L., Lindenmeyer P. H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 5, S. 440.
6. Yemni T., McCullough R. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 7, p. 1385.
7. Nelson D. J., Hermans J. Biopolymers, 1973, v. 12, № 6, p. 1269.
8. Tai K., Kobayashi M., Tadokoro H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 783.
9. Умарова И. О., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1027.
10. Shen M., Hansen W. N., Romo P. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 1, p. 425.
11. Bunn C. W. Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, № 216, p. 482.
12. Kavesh S., Schultz J. M. J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 8, № 2, p. 243.
13. Seto T., Hara T., Tanaka K. J. Appl. Phys. Japan, 1968, v. 7, № 1, p. 31.
14. Зоркий П. М. Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 1, с. 26.
15. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
16. Презман Л. М., Зоркий П. М. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, № 6, с. 1044.
17. Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А., Презман Л. М., Муравьев Г. П. Ж. структ. химии, 1969, т. 10, № 4, с. 633.
18. Зоркий П. М., Бельский В. К. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, № 2, с. 305.
19. Китайгородский А. И., Мирская К. В., Товбис А. Б. Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 2, с. 225.
20. Гельфанд И. М., Вул Е. Б., Гинзбург С. Л., Федоров Ю. Г. Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа. М.: Наука, 1966.
21. Kobayashi M., Tadokoro H. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 897.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4.XI.1981

THEORETICAL DETERMINATION OF CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYETHYLENE

Borisanova L. M., Zasurskaya L. A., Zorkii P. M.

Summary

An approach to theoretical prediction of crystalline structure of a polymer without using of experimental data about the packing of chains in a crystal has been worked out for PE. The theoretically possible packings of rhombic PE were obtained with the aid of the method of symmetry of potential functions of intermolecular interaction. The quantitative characteristics of these packings were determined by minimization of potential energy calculated in the atom-atom approximation. This approach permitted to choose the limited number of variants including structures close to experimentally observed ones.