

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 6

УДК 541.64:539.199

### О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПЕЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Щеголев В. А., Дерлугян И. Д., Дерлугян П. Д.

Уникальные физические свойства ПТФЭ стимулируют интерес к исследованию особенностей кристаллической структуры и конформационных возможностей его молекулярных цепей.

По числу обнаруженных полиморфных переходов в интервале 20–80° ПТФЭ превосходит остальные полимеры [1]. В молекулярной цепи ПТФЭ наблюдается поворотная изомерия относительно связей С–С. Крутильные колебания молекулярных сегментов  $\text{CF}_2$  вокруг связей С–С выше 30° совершаются с большой амплитудой и стремятся раскрутить спираль ПТФЭ в плоскую форму [1]. При этом происходит увеличение периода идентичности вдоль оси спирали. Для перехода от спиральной конформации цепи ПТФЭ к плоской требуется вращение вокруг связей остова на 17°. Поскольку потенциал внутреннего вращения мал, переход правой спирали в левую осуществляется сравнительно легко [2].

В настоящей работе исследованы кинематические возможности фторуглеродной цепи и дана детальная картина конформационной перестройки макромолекулы ПТФЭ.

Повторяющейся единицей спиральной цепи ПТФЭ является молекулярный сегмент  $\text{CF}_2$ . При вращении сегментов  $\text{CF}_2$  вокруг связей С–С происходит закручивание (или раскручивание) молекулярной цепи. Благодаря сильному взаимодействию атомов фтора плоскости треугольников, образованных центрами атомов  $\text{F}'\text{C}_i\text{F}''_i$  и  $\text{F}'_{i+2}\text{C}_{i+2}\text{F}''_{i+2}$ , остаются при этом параллельными (рис. 1).

Выделим в молекулярной цепи структурный элемент  $\text{F}''_i\text{C}_i\text{—C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}\text{F}''_{i+2}$ , обладающий в указанных условиях определенностью движения, т. е. трансформирующийся с одной степенью подвижности. Назовем звеном кинематической цепи элемент структуры ПТФЭ, сохраняющий неизменную форму при раскручивании спиральной молекулы. В выделенной кинематической ячейке каждые два звена  $\text{C}_i\text{F}_i$  и  $\text{C}_{i+2}\text{F}_{i+2}$  образуют кинематическую пару, профиль элементов которой описан ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов фтора.

Следуя известным правилам кинематической геометрии, заменим высшую кинематическую пару Е звеном постоянной длины, равной сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора. Получим пространственный 5-звенный механизм с 5 вращательными кинематическими парами, моделирующий кинематику сегмента  $\text{F}''_i\text{C}_i\text{—C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}\text{F}''_{i+2}$  молекулярной цепи ПТФЭ (рис. 1, б). Смежные кинематические ячейки в цепи ПТФЭ имеют по одному общему звену. Например, для ячеек  $\text{F}'_i\text{C}_i\text{—C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}\text{F}''_{i+2}$  и  $\text{F}'_{i+1}\text{C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}\text{—C}_{i+3}\text{F}'_{i+3}$  общим является звено  $\text{C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}$ . При вращении около связи  $\text{C}_{i+1}\text{—C}_{i+2}$ , сопровождающем перестройку первой кинематиче-

ской ячейки, будет трансформироваться и вторая, благодаря чему движения соседних сегментов цепи ПТФЭ кинематически согласованы.

Степень подвижности механической системы, состоящей из описанных кинематических ячеек, может быть определена по формуле

$$W=4[n+2(k-1)]-3[p+3(k-1)]+(k-1),$$

где  $n$  — число подвижных звеньев отдельной кинематической ячейки (одно звено, относительно которого рассматривают движение остальных звеньев, условно принимают неподвижным);  $p$  — число одноосных шарниров в каждой ячейке;  $k$  — число кинематических ячеек в молекулярной цепи.

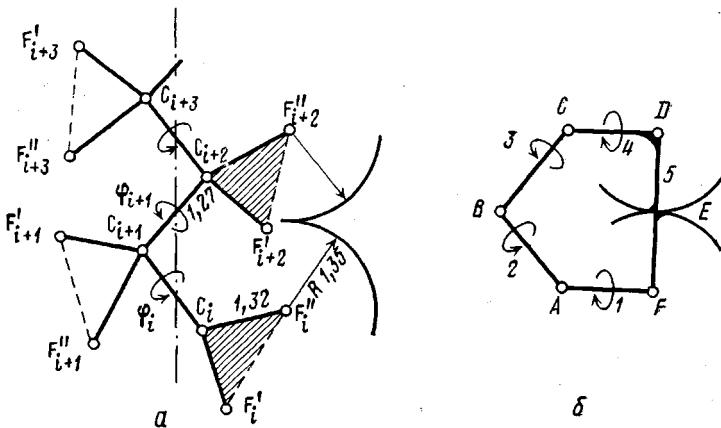


Рис. 1. Кинематическая ячейка торсионно подвижной цепи ПТФЭ: *а* — молекулярный сегмент, *б* — заменяющий механизм

Например, для молекулярной цепи, включающей 13 кинематических ячеек (период идентичности спирали ПТФЭ),

$$W=4[4+2(13-1)]-3[5+3(13-1)]+(13-1)=1$$

При вращении вокруг одной из связей углеродного остова возникает кооперативный механизм согласованного раскручивания спиральной цепи ПТФЭ, который обусловлен определенностью движения звеньев в отдельных кинематических ячейках.

С помощью описанной механической модели кооперативные свойства молекулярной цепи ПТФЭ получают наглядную кинематическую интерпретацию.

Используя формулы, выражающие характеристики спирали через внутренние параметры молекулярной цепи ПТФЭ (длину связи  $l$ , число  $n$  групп  $-CF_2-$  в периоде идентичности спирали, угол спирального вращения  $\theta$ , углы внутреннего вращения  $\varphi$  [2]) и подставляя известные значения валентных углов  $\alpha=116^\circ$ , определяем длину молекулярной цепи  $L$

$$L=0,848nl \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{\theta}{2},$$

где длина спиральной цепи ПТФЭ при  $\varphi=165^\circ$  (полиморфная форма I)  $L_0=0,835nl$ ; длина полностью развернутой цепи (плоская форма)  $L_1=0,85nl$ . Удлинение молекулярной цепи при раскручивании  $L_1-L_0=0,015nl$ , что составляет 1,8% от первоначальной длины.

Поскольку длина цепной молекулы ПТФЭ намного превышает ее диаметр, раскручивание цепи на некоторой длине по необходимости сопровождается вращением участка молекулы вокруг оси цепи. Конформационные изменения молекулярной цепи должны сопровождаться вращением и

значительным удлинением лабильных участков макромолекулы; при этом амплитуда продольных перемещений и интенсивность вращения молекулярных сегментов возрастают с увеличением длины цепи.

Рентгенограммы ПТФЭ свидетельствуют о наличии перемещений молекул вдоль их осей [1]. Выше  $30^\circ$  молекулярные цепи могут произвольно смещаться вдоль осей, т. е. продольная упорядоченность перестает существовать. Однако скольжение вдоль оси молекулы происходит без нарушения кристаллической структуры ПТФЭ [1]. Продольная неупорядоченность макромолекул ПТФЭ связана с периодическими изменениями длины цепей, сопровождающими их раскручивание (и закручивание).

В гексагональном кристалле ПТФЭ спиральные цепи упакованы (с координационным числом, равным 6) и закручены в одну сторону [3]. Учитывая основные принципы геометрической организации стереорегулярных молекул в кристалле (принцип плотной упаковки, параллельность осей спиралей кристаллографической оси  $C$ ), ламель ПТФЭ следует рассматривать как структурно-кинетическую лабильную систему с присущими ей особыми кинематическими свойствами вследствие согласованного характера перестройки молекулярных цепей (рис. 2).

В кристаллических областях с гексагональной укладкой молекул возможно согласованное вращение цепей, которое обеспечивается ван-дер-ваальсовыми силами, сохраняющими поперечную упорядоченность (рис. 2, а).

Известно [3], что процесс деформации кристаллов ПТФЭ состоит в скольжении слоев макромолекул вдоль направления [1010] (0001) и по-перечном скольжении [1010] (1210). Межламелярное скольжение в ПТФЭ может возникнуть при наложении молекулярных слоев с одинаковым направлением вращения цепей, имеющих противоположно направленные векторы поперечного скольжения (рис. 2, б). При взаимодействии молекулярных систем, в которых реализуется скольжение вдоль направления цепи в ламелях (оно сопровождается изменением конформации молекул), направление и скорость трансляции слоев определяются правилом параллелограмма (рис. 2, в). Проводя механическую аналогию, совокупность вращающихся молекулярных цепей можно уподобить рольгангу — системе односторонне вращающихся роликов, способных осуществлять поступательное перемещение соприкасающихся с ними объектов.

Описанная кинематическая структурная модель может быть использована для наглядного представления конформационной перестройки макромолекул при полиморфных переходах ПТФЭ, а также превращения спиральных цепей в плоскую *транс*-форму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бейтс Т. В кн.: Фторполимеры. М.: Мир, 1975, с. 365.
2. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 329 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. 122 с.

Новочеркасский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
21.IV.1984

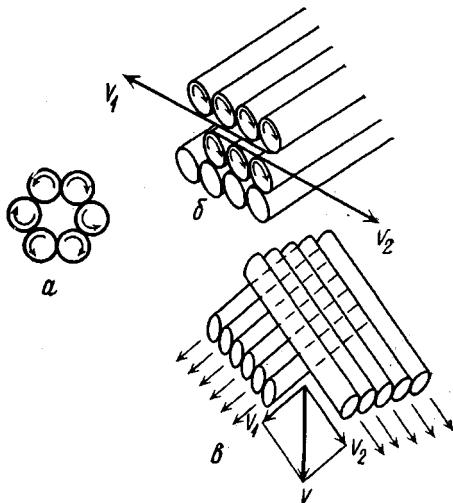


Рис. 2. Возможные кинематические эффекты, возникающие при наложении молекулярных цепей (а) и слоев молекул ПТФЭ (б, в)