

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛОВЫХ КОНСТАНТ ДЕФОРМАЦИИ СЛОЖНЫХ АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК (НА ПРИМЕРЕ ПОЛИИМИДОВ С ШАРНИРНЫМИ АТОМАМИ КИСЛОРОДА В ДИАМИННОМ КОМПОНЕНТЕ)

Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т.

Для апробации рентгенографического метода определения силовых констант деформации сложных атомных группировок проведены расчеты коэффициентов податливости γ повторяющихся звеньев ряда ПИ с шарнирными атомами кислорода в диаминном компоненте. Хорошее совпадение расчетных значений γ с экспериментальными свидетельствует о достоверности метода. Обсуждена связь конформации и структуры цепей, состоящих из разнодлинных стержневидных участков, разделенных шарнирными группировками. Для цепей с чередованием типа $-ABB-ABB-$ показано, что наиболее вытянутая конформация не является плоской.

В предыдущих работах [1–4] рентгенографическим методом были определены модули упругости кристаллических решеток E_k вдоль направления цепей ряда ароматических ПИ. По величинам E_k были вычислены значения коэффициентов податливости γ , а путем сопоставления этих значений для ряда близких по строению ПИ удалось оценить податливость отдельных фрагментов цепей [5]. Фактически был предложен новый метод оценки γ или обратных им значений силовых констант деформации фрагментов цепей; особое значение этого метода мы видели в том, что с его помощью можно оценить упругие свойства многоатомных фрагментов в целом (например, ароматических и бензимидных циклов), что пока недоступно для других известных нам физических методов.

Однако даже для таких простых элементов структуры молекул, как валентные связи и углы, значения силовых констант, полученные, например, спектральными методами, часто сильно варьируются в зависимости от выбора типа силового поля. Используемый нами метод может служить для независимой оценки значений этих силовых констант.

Известно, что силовые константы деформации простых элементов структуры молекул обладают свойством переносимости из соединения в соединение [6]. В данной работе была поставлена задача проверить свойство переносимости констант деформации сложных циклических фрагментов. Для этого с помощью уравнений Миязawa [7] были рассчитаны коэффициенты γ для ряда ПИ с использованием при этом констант деформации входящих в них фрагментов. Без знания этих констант подобные расчеты провести было нельзя. Совпадение рассчитанных значений γ_p с вычисленными ранее на основании экспериментальных данных γ_e послужило бы аргументом в пользу переносимости значений констант деформации многоатомных фрагментов ПИ и тем самым апробацией самого метода их определения. Значения коэффициентов податливости ряда таких фрагментов [5], а также более простых элементов структуры молекул ПИ, взятые из литературы, используемые при последующих расчетах, приведены в табл. 1.

Кроме упругих свойств макромолекул рентгенографические исследования рядов сходных по строению ПИ позволяют определить и геометрические параметры цепей и их фрагментов [5]. Знание этих параметров, с одной стороны, представляет самостоятельный интерес, с другой – необходимо для расчетов податливости. На рис. 1 указаны значения геометрических параметров звеньев ПИ, которые будут использованы в данной работе. Совпадение рассчитанных на их основе размеров повторяющихся звеньев новых ПИ с полученными экспериментально размерами тех же звеньев будет служить подтверждением правильности определения указанных параметров.

Таблица 1

Значения коэффициентов податливости некоторых фрагментов цепей ПИ

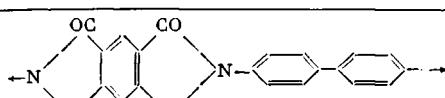
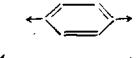
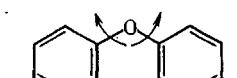
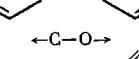
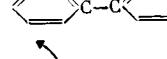
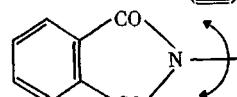
Обозна- чение констан- ты	Строение фрагмента	Коэффициент податливости
γ_1		$3,2 \cdot 10^{-2} \text{ м/Н}$ [5]
γ_2		$0,6 \cdot 10^{-2} \text{ м/Н}$ [5]
γ_3		$0,5 \cdot 10^{18} \frac{\text{рад}}{\text{Н}\cdot\text{м}}$ [5]
γ_4		$1,4 \cdot 10^{18} \frac{\text{рад}}{\text{Н}\cdot\text{м}}$ [5]
γ_5		$0,2 \cdot 10^{-2} \text{ м/Н}$ [6]
γ_6	$\leftarrow\text{C}-\text{C}\rightarrow$ (в соединениях вида )	$0,2 \cdot 10^{-2} \text{ м/Н}$ [6]
γ_7		$\sim 10^{18} \frac{\text{рад}}{\text{Н}\cdot\text{м}}$ [5]

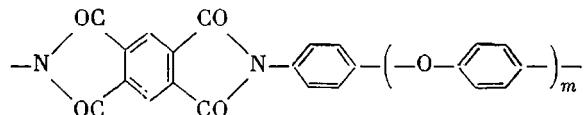
Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные значения коэффициентов податливости повторяющихся звеньев и проекций повторяющихся звеньев на ось текстуры

Полимер	$\gamma_{\text{э}} \cdot 10^2, \text{ м/Н}$	$\gamma_{\text{р}} \cdot 10^2, \text{ м/Н}$	$c_{\text{э}}' \cdot 10^{10}, \text{ м}$	$c_{\text{р}}' \cdot 10^{10}, \text{ м}$
ПФГ	13–23	13	21,4–21,9	21,9
ПМ-4	32–110	33	25,5–26,5	26,4
ПМ-5	18–136	53 *	30,4–31,5	31,5

* Значение коэффициента податливости для плоской, но при этом не самой вытянутой конформации цепи.

Исследовали ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминов, содержащих шарнирные атомы кислорода



ПИ с условным обозначением ПМ ($m=1$) был исследован ранее [4]; здесь будут рассматриваться полиимиды ПФГ ($m=2$), ПМ-4 ($m=3$) и ПМ-5 ($m=4$). Экспериментальные значения коэффициентов податливости $\gamma_{\text{э}}$, т. е. величины, вычисленные из экспериментальных значений E_{k} по соотношению $\gamma_{\text{э}} = c_{\text{э}}'/E_{\text{k}} S_m$ ($c_{\text{э}}'$ – проекция длины повторяющегося звена на ось текстуры; S_m – площадь, приходящаяся на одну молекулу в сечении решетки цепочек молекулярной оси), были опубликованы ранее [1–5] и приведены в табл. 2 лишь для сопоставления с рассчитанными. Все предыдущие эксперименты были проведены рентгенографическим методом на высокорасположенных лабораторных волокнах.

Для рассматриваемого ряда ПИ ранее было обнаружено изменение значений $c_{\text{э}}'$ и E_{k} в зависимости от порядка мерионального рефлекса, по которому они определялись. Этот эффект объяснялся сосуществованием в одном образце кристаллографических модификаций, различающихся конформацией цепей, т. е. конформационным полиморфизмом [8]. Наибольшие значения E_{k} (соответственно наименьшие значения $\gamma_{\text{э}}$ в табл. 2) приписывались наиболее вытянутым конформациям цепей.

Конформация и податливость ПФГ. Схема наиболее вытянутой конформации звена представлена на рис. 2. Точками выделены «узлы» (концы) так называемых вир-

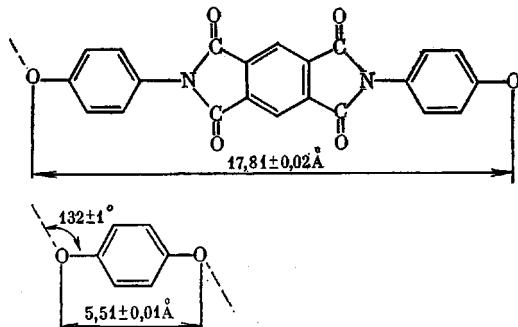


Рис. 1. Геометрические параметры элементов цепей ПИ

туальных связей, около которых возможна деформация изгиба. Введем обозначения элементов конформационного строения цепи: r_{ij} — длины виртуальных связей между точками i, j (от 1 до 8); Φ_i — углы между виртуальными связями. Обозначим константы деформации соответствующих элементов как K_{ij} (для растяжения связей r_{ij}) и H_i (для деформации углов Φ_i). Подобное разбиение на последовательности виртуальных связей в значительной мере условно. Не вызывает сомнений, что здесь в качестве узлов необходимо выбрать места локализации атомов кислорода. Однако выбор узлов, например, в центре, а не на концах бензольных колец, сделан исключительно для удобства проведения расчетов. Такой произвол здесь вполне допустим вследствие того, что деформация изгиба в узлах, находящихся в центре циклов, как правило, вносит незначительный вклад в общую деформацию звена, и при грубоости оценок соответствующих констант деформации выбор узлов не вносит существенного разнобоя в окончательные результаты расчетов. Наибольшую роль играют деформации (и их константы) валентных углов около атома О, углов внутреннего вращения (в случае неплоских конформаций) и, что наиболее важно в аспекте основной цели нашей работы, деформация растяжения многоатомных группировок, состоящих из ароматических и бензимидных циклов.

Период c_3' в ПФГ, определенный по положению различных меридиональных рефлексов на рентгенограммах волокон, изменяется от 21,45 до 21,75 Å [8]; используемые при этом рефлексы асимметричны, поэтому естественно было полагать, что они составные и вариация c_3' обусловлена вариацией вкладов отдельных модификаций в интенсивность составного рефлекса. Как и в случае ПМ [4], оценку положения рефлексов от разных модификаций можно сделать, исходя из того, что на суммарной кривой интенсивности, представляемой суммой двух одинаковых гауссиан, проявляют интенсивности, т. е. разрешение рефлексов, проявляется в том случае, если слагаемые гауссианы смешены относительно друг друга не менее, чем на половину их полуширины. Такая оценка показывает, что наибольшим значениям c_3' могут соответствовать расстояния 21,9 Å, а наименьшим ~ 21,4 Å.

Расчет c_p' по величинам фрагментов, составляющих звено ПФГ (рис. 1), дает 21,9 Å, что хорошо согласуется с наибольшим значением c_3' .

Применяя ту же методику расчетов γ_p с использованием уравнений Миязава [7], что и в предыдущих работах [3, 4], для молекул ПФГ получим

$$\begin{aligned} \gamma_p = & 0,96/K_{6'4} + 0,63/K_{46} + (2,75/H_4 + 2,75/H_6 + \\ & + 1,21/H_3 + 1,21/H_7 + 0,36/H_2 + 0,36/H_8) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \end{aligned}$$

Сопоставляя рис. 2 и табл. 1, можно видеть, что $1/K_{6'4} = \gamma_1 - \gamma_6 + 2\gamma_5$; $1/K_{46} = \gamma_2 + 2\gamma_5$; $1/H_6 = 1/H_4 = \gamma_4$; $1/H_3 = 1/H_5 = 1/H_7 = \gamma_3$; $1/H_2 = 1/H_8 = \gamma_7$. Подставляя численные значения констант в выражение для γ_p , получим его значение (табл. 2), хорошо согласующееся с наименьшим значением γ_a , соотносимым с наиболее вытянутой конформацией. Выражение для γ_p позволяет рассчитать вклады отдельных элементов структуры в общую деформацию звена. Вклады углов Φ_4 и Φ_6 при атомах О составляют по 30%; вклады других углов Φ_i , равных 180° в недеформированном состоянии, составляют по 2–5%. Растяжение длинного стержневидного участка $r_{6'4}$ дает вклад ~25%, растяжение участка $r_{46} \sim 5\%$.

Конформация и податливость ПМ-4. На рис. 3 представлена схема плоской конформации звена. Эта конформация считалась в литературе [9] наиболее вытянутой. Расчет c_p' по размерам, представленным на рис. 1, дает 26,4 Å. Однако расчет γ_p для этой конформации приводит к значению $53 \cdot 10^{-2}$ м/Н, что значительно больше минимальной величины податливости, наблюдаемой экспериментально (табл. 2). Рассмотрение рис. 3 показывает, что плоская конформация не является наиболее вытянутой. Действительно, расстояние r_{11}' меньше ($r_{16} + r_{61}'$). Проводя вращение вокруг связей r_{46} и r_{68} , можно добиться того, чтобы отрезки r_{16} и r_{61}' легли на одну прямую, что и дает самую вытянутую конформацию. Простой расчет в этом случае дает период $c_p' = 26,5$ Å, который хорошо согласуется с наибольшей величиной c_3' . Углы внутреннего вращения τ и τ' при этом составят ~220°, что согласуется с углами внутреннего вращения вокруг связи СО в других ПИ [3, 4].

Для наиболее вытянутой конформации ПМ-4 получим следующее выражение для податливости звена:

$$\gamma_p = 0,95/K_{8'4} + 1/K_{46} + (2,1/H_2 + 7,2/H_3 + 15,2/H_4 + 3,8/H_5) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

Сопоставляя рис. 3 и табл. 1, запишем: $1/K_{8'4} = \gamma_1 - \gamma_6 + 2\gamma_5$; $1/K_{46} = 1/K_{68} = \gamma_2 + 2\gamma_5$; $1/H_3 = 1/H_5 = 1/H_7 = 1/H_9 = \gamma_3$; $1/H_4 = 1/H_8 = \gamma_4$; $1/H_2 = 1/H_{10} = \gamma_7$.

Подставляя численные значения констант из табл. 1, получим для наиболее вытянутой конформации ПМ-4 $\gamma_p = 33 \cdot 10^{-2} \text{ м}/\text{Н}$, что хорошо согласуется с наименьшей величиной γ_3 . Наибольший вклад в податливость вносят углы при атомах кислорода.

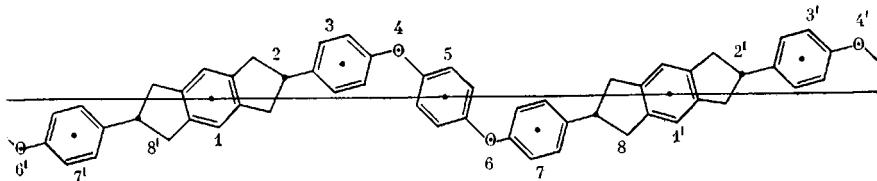


Рис. 2. Схема конформации ПФГ

Φ_4 и Φ_8 , по $\sim 32\%$ каждый. Интересно отметить, что деформация угла при другом атоме кислорода Φ_6 практически не вносит никакого вклада, этот угол при растяжении цепи не деформируется. Деформация углов Φ_2 и Φ_{10} вносит в податливость $\sim 6\%$, углов Φ_3 и $\Phi_9 \sim 10\%$, углов Φ_5 и $\Phi_7 \sim 6\%$, длинных стержневидных участков $r_{8'4} \sim 9\%$, участков r_{46} и $r_{68} \sim 3\%$.

Конформация и податливость ПМ-5. Схема плоской конформации звена представлена на рис. 4. Рассчитанное для нее значение длины проекции повторяющегося звена на ось текстуры составляет $31,5 \text{ \AA}$, что согласуется с наибольшей величиной, наблюдавшейся экспериментально. Для податливости такой конформации получим

$$\gamma_p = 0,97/K_{10'4} + 2,6/K_{46} + (1,6/H_2 + 4,8/H_3 + 10,1/H_4 + 1/H_5 + 1/H_6) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

Член $2,6/K_{46}$ включает в себя податливость участков r_{46} , r_{68} и $r_{8,10}$. Проводя, как и в предыдущих случаях, сопоставление рис. 4 и табл. 1 и подставляя численные значения констант в формулу для γ_p , получим, что податливость составляет $\sim 25 \cdot 10^{-2} \text{ м}/\text{Н}$. Эта величина, хотя и удовлетворительно согласуется с наименьшим

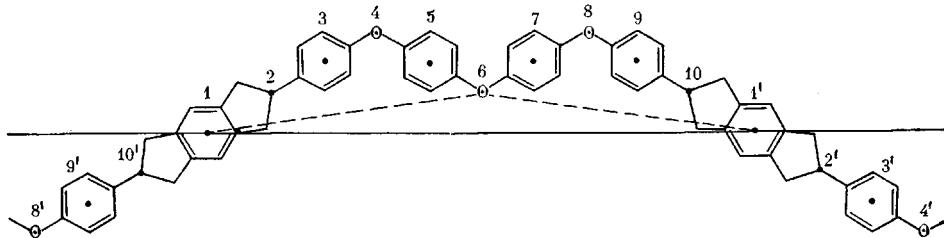


Рис. 3. Схема плоской конформации ПМ-4

из экспериментальных значений, однако все же несколько превышает его. Аналогичным образом, как и в случае ПМ-4, легко показать, что плоская конформация на рис. 4 не является самой вытянутой, но в отличие от ПМ-4 разность значений c_p' для плоской и наиболее вытянутой конформации незначительна, и оценку вклада различных элементов можно провести по полученной выше формуле. Наибольший вклад дают углы Φ_4 , Φ_{10} , в сумме $\sim 55\%$. Углы Φ_6 , Φ_8 почти не деформируются ($\sim 6\%$), длинные стержневидные участки дают вклад $\sim 12\%$, короткие $\sim 10\%$, углы Φ_3 , $\Phi_{11} \sim 11\%$, Φ_2 , $\Phi_{12} \sim 6\%$, Φ_5 , $\Phi_9 \sim 2\%$, $\Phi_7 \sim 0$. Конечно, к этим цифрам следует относиться только как к разумным оценкам.

Итак, совпадение наименьших значений γ_3 с рассчитанными для наиболее вытянутых конформаций подтверждает переносимость использованных констант деформации сложных фрагментов. При этом измерения γ (или E_k) являются весьма чувствительным методом, позволяющим дифференцировать различные конформации цепей в решетках с близкой периодичностью вдоль цепи. Именно сильное отличие рассчитанных значений γ_p для плоской конформации ПМ-4 и наименьших экспериментальных величин γ_3 натолкнуло на мысль, что плоская конформация не является самой вытянутой. Элементный анализ показал, что это действительно так. Интересно отметить, что если бы реализовалась плоская конформация, то при растяжении она превращалась бы в неплоскую («скрученную»). В связи с этим результатом представляет интерес обсудить в более общем виде взаимосвязь внутренних геометрических параметров цепи (т. е. параметров фрагментов и их взаимного расположения) с ее возможными коформациями.

Можно считать, что в наиболее распространенных гибкоцепных полимерах стержневидными участками являются, как правило, примерно одинаковые по длине связи $-C-C-$, $-C-O-$, $-C-N-$ и т. д. Поэтому в таких полимерах, как ПЭ, ПВС, неко-

торые ПА, наиболее вытянутые конформации являются плоскими (*транс*-зигзаг) или близкими к ним. К спирализации или иному отклонению от плоскости могут приводить такие факторы, как наличие регулярно расположенных боковых групп (как, например, в изотактическом ПП или изотактическом ПС), стерические (ПТФЭ) или специфические внутримолекулярные (полипептиды) взаимодействия и т. д.

В случае жесткоцепных полимеров, в частности ПИ, появляется еще один фактор — разнодлинность стержневых участков. Если имеется цепочка из чередующихся разнодлинных участков типа —AB— (ПФГ), то наиболее вытянутая конформация еще остается плоской. Однако уже для цепочек типа —ABB— (ПМ-4) плоская М-образная конформация в общем случае не является наиболее вытянутой. От соотношения длин А : В и углов между А, В и В, В зависят величины углов внутреннего

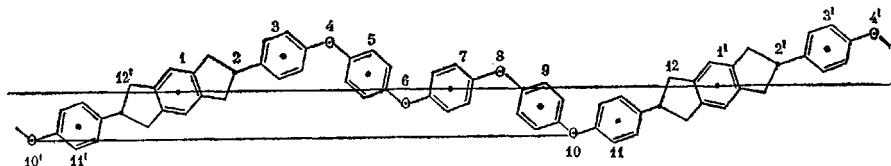


Рис. 4. Схема плоской конформации ПМ-5

вращения, при которых осуществляется наиболее вытянутая конформация. Взаимосвязь между указанными параметрами описывается уравнениями Миязава. Лишь в частном случае, когда в наиболее вытянутой конформации участки А окажутся лежащими на одной линии, эта конформация одновременно будет и плоской.

Аналогичный вывод о неплоскости наиболее вытянутой конформации можно сделать и для полимеров с чередованием стержневидных участков типа —ABBВ— (ПМ-5) и т. д. Однако при увеличении длины последовательности каких-либо участков (А или В) разность значений c' для плоской и наиболее вытянутой конформации будет стремиться к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 781.
2. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 771.
3. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 332.
4. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 338.
5. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 701.
6. Грибов Л. А. // Введение в молекулярную спектроскопию. М., 1976. 400 с.
7. Miyauchi T. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. P. 245.
8. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 520.
9. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Флоринский Ф. С., Ефанова Н. В., Дубнова А. М., Френкель С. Я., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 707.

Ленинградский филиал Института
машиноведения им. А. А. Благонравова
АН СССР

Поступила в редакцию
11.IX.1987

X-RAY METHOD OF DETERMINATION OF FORCE CONSTANTS OF STRAIN OF COMPLICATED ATOMS GROUPS (FOR POLYIMIDES HAVING HINGE OXYGEN ATOMS IN DIAMINE COMPONENT)

Ginzburg B. M., Magdalev Ye. T.

Summary

To evaluate the X-ray method of determination of force constants of strain of complicated atoms groups the coefficients of compliance γ of repeating units of some PI having the hinge oxygen atoms in the diamine component have been calculated. The good coincidence of calculated and experimental γ values is shown. The relation between conformation and structure of chains consisting of rod-like fragments of various length divided by hinge groups is discussed. For chains of the —ABB—ABB— type the most elongated conformation is shown not to be plane.