

УДК 541.64:539.2

Н. Н. Козлович, Ю. Я. Готлиб, И. С. Милевская,
А. С. Берикетов

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ГРУПП В ПОЛИИМИДЕ**

Для ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина в атом-атомном приближении рассчитан потенциальный рельеф с целью исследования влияния дефектов упаковки кристаллической решетки полимера в виде вакансий и искажений, обусловленных локальными флуктуациями плотности, на мелкомасштабную вращательную и крутильно-колебательную подвижность фениленового и пиромеллитимидного циклов. Рассчитаны значения барьеров внутреннего вращения и амплитуды тепловых колебаний циклических группировок в дефектных участках кристаллического полимера.

Одним из основных видов локальной высокочастотной молекулярной подвижности в полимерах с циклами в основной цепи является заторможенное вращение и крутильные колебания циклических группировок. Сильное межмолекулярное взаимодействие в блоке приводит к существенному ограничению амплитуд их крутильных колебаний [1] и к высоким значениям барьеров внутреннего вращения для перескоков циклов на большие углы. Нарушения регулярности упаковки цепей, т. е. наличие пустых узлов (вакансий, или «дырок») в кристаллической решетке может оказывать влияние на подвижность соседних с этими узлами кинетических единиц.

Возникает вопрос о возможностях и энергетике движений в областях нарушения регулярности кристаллической решетки указанного типа.

В работах [2, 3] были рассмотрены возможные крутильно-колебательные движения циклических групп в регулярном кристаллическом ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина (ПМПФ), а также влияние на молекулярную подвижность локальных искажений кристаллической решетки, обусловленных мелкомасштабными флуктуациями плотности.

Цель данной работы — исследование влияния на мелкомасштабную вращательную и крутильно-колебательную подвижность фениленового (ФЦ) и пиромеллитимидного (ПЦ) циклов в ПМПФ «дискретных» дефектов упаковки кристаллической решетки полимера («дырок»), а также влияние «континуальных» искажений кристаллической решетки вблизи дефектных участков, обусловленных мелкомасштабными флуктуациями плотности.

Расчеты в атом-атомном приближении проводили по методике, описанной в работах [2, 3]. Для изучения влияния пустых узлов в кристаллической решетке на подвижность циклов проводили расчет потенциальных карт вращения выделенного фрагмента при последовательном удалении одного, двух, трех и четырех ближайших соседей, находящихся в узлах с координатами ($\pm b/2$, $\pm a/2$), т. е. фрагментов первой координационной сферы (рис. 1).

На первом этапе расчета кристаллографические параметры как всего рассматриваемого участка слоя, так и выделенной ячейки оставались неизменными ($a=0,548$, $b=0,86$ нм).

Как показал расчет, отсутствие одного, двух, трех и даже четырех

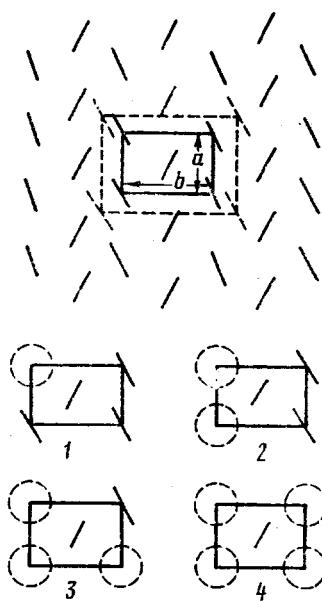


Рис. 1

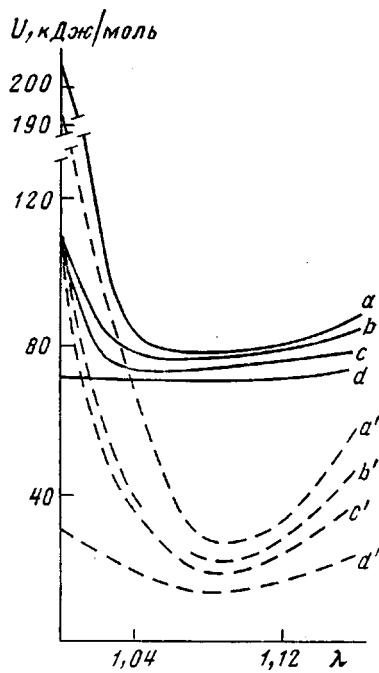


Рис. 2

Рис. 1. Равновесное расположение фрагментов в выделенном слое и дефекты кристаллической ячейки, рассматриваемые в расчетах. Здесь и на рис. 3. окружностями показаны «пустые» узлы решетки

Рис. 2. Энергетические затраты, необходимые для проворота фениленового цикла на 180° в зависимости от величины изменения параметров ячейки со всеми четырьмя фрагментами (a, a') в первой координационной сфере, а также для ячеек, в которых отсутствуют один (b, b'), два (c, c') или три (d, d') фрагмента

фрагментов первой координационной сферы для ПЦ, помещенного в начало координат, еще не приводит к возможности проворота на 180° . Энергия активации проворота при взаимодействии с фрагментами только второй координационной сферы превышает 500 кДж/моль. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К при удалении одного, двух и трех ближайших соседей, как и в случае бездефектной решетки, остаются в пределах 5–8°. Лишь при удалении всех четырех ближайших соседей амплитуды тепловых колебаний возрастают до 30–40°. Подстраивание фрагментов второй координационной сферы, имеющих координаты $(\pm b, 0)$, $(0, \pm a)$ и $(\pm b, \pm a)$, не расширяет существенно возможностей для движений ПЦ.

ФЦ обладают большей свободой кооперативного вращательного движения. В таблице приведены рассчитанные значения энергии активаций, характерные времена проворота на 180° и амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К для ФЦ, находящегося в начале координат в условиях бездефектной решетки и при отсутствии одного, двух, трех или четырех фрагментов первой координационной сферы. Все значения указаны как для равновесных углов поворота фрагментов второй координационной сферы (150° относительно вертикали на рис. 1), так и с учетом их подстраивания в пределах 10° (до 140°). Как следует из таблицы, появление одной вакансии в кристаллической решетке приводит к снижению в 2 раза барьера проворота ФЦ на 180° по сравнению с бездефектной решеткой. Соответствующие этому случаю времена перехода свидетельствуют о том, что вращение ФЦ в такой дефектной области возможно при повышенных температурах. Наиболее сильное влияние на энергию активации U оказывает удаление трех или четырех фрагментов первой координационной сферы. В таких дефектных областях на снижение U сильно сказывается и небольшое подстраивание на 10° (до 140°) фрагментов второй координационной сферы.

На втором этапе рассматривали влияние изменения кристаллографических параметров для выделенной ячейки, состоящей из фрагментов первой координационной сферы при отсутствии в ней одного, двух или трех фрагментов на локальную подвижность циклических групп. Рассчитывали энергетические затраты на деформацию такой дефектной ячейки при фиксированном окружении и проводили анализ влияния локальных флуктуаций плотности, т. е. изменения значений параметров ячейки на амплитуды колебаний и величины барьеров для полного прокручивания ФЦ и ПЦ, помещенных в начало координат.

Как следует из расчета, энергетические затраты на двуосную деформацию выделенной ячейки из ПЦ при $\lambda < 1,05$ [3] не превышают энергию тепловых флуктуаций $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) как для бездефектной решетки, так и для всех рассматриваемых дефектных областей. При увеличении λ энергетические затраты растут и при $\lambda = 1,12$ составляют для бездефектной решетки или отсутствии одного, двух или трех фрагментов первой координационной сферы 60, 45, 28 и 13 кДж/моль соответственно. Наличие подобных дефектов не приводит к существенному увеличению амплитуды тепловых колебаний ПЦ при флуктуациях плотности, как и для бездефектных ячеек [3]. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К по сравнению с ячейкой, не подвергшейся растяжению, увеличиваются с 5–8° всего лишь до 10–15°. Подстраивание второй координационной сферы не приводит к заметному увеличению этих амплитуд.

Энергия, затрачиваемая на двуосное растяжение выделенной ячейки из ФЦ, состоящей из фрагментов первой координационной сферы, как бездефектной, так и при отсутствии в ней одного, двух или трех фениленовых циклов также невелика. Она не превышает значений энергий тепловых флуктуаций при 300–500 К (т. е. <4 кДж/моль). Снижение барьера проворота ФЦ на 180° во всех случаях намного больше энергетических затрат на образование флуктуаций. На рис. 2 показаны зависимости минимальных энергетических затрат, необходимых для полного проворота ФЦ на 180°, от величины деформации выделенной ячейки λ для флуктуаций бездефектной ячейки (кривая *a*), а также для ячейки, в которой отсутствуют один, два или три фрагмента (соответственно кривые *b*, *c* и *d*). Эти затраты складываются из энергии образования флуктуации плотности при деформации выделенной ячейки и энергии активации перехода через барьер.

Как видно из рисунка, локальные флуктуации плотности приводят к существенному снижению барьера вращения ФЦ. Наибольший эффект достигается для деформаций $\lambda = 1,08$. Энергии активаций при этом лежат

Параметры вращательных движений ФЦ в условиях бездефектной кристаллической решетки (БКР) и при отсутствии различного количества фрагментов первой координационной сферы в условиях недеформированной решетки (I) и растянутой решетки (II)
*(*a* и *b* выделенной ячейки увеличены в 1,08 раз)*

Образец	Угол поворота фрагментов второй координационной сферы, град	Энергия активации проворота на 180°, кДж/моль		Время перехода (с) при 300–500 К		Амплитуды тепловых колебаний (град) при 300–500 К	
		I	II	I	II	I	II
БКР	150	207	110	$10^{23} - 10^8$	$10^6 - 10^{-1}$	15–25	20–25
	140	205	50	$10^{23} - 10^8$	$10^{-4} - 10^{-8}$	25–35	25–30
1	150	108	109	$10^5 - 10^{-2}$	$10^6 - 10^{-1}$	15–25	20–25
	140	106	49	$10^5 - 10^{-2}$	$10^{-4} - 10^{-8}$	25–35	25–30
2	150	106	107	$10^5 - 10^{-2}$	$10^5 - 10^{-2}$	20–30	25–30
	140	105	48	$10^5 - 10^{-2}$	$10^{-4} - 10^{-8}$	30–35	30–35
3	150	71	104	$10^{-1} - 10^{-6}$	$10^5 - 10^{-2}$	20–30	25–30
	140	28	44	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^{-5} - 10^{-9}$	35–40	30–35
4	150	70	—	$10^{-1} - 10^{-6}$	—	50–60	—
	140	14	—	$10^{-10} - 10^{-12}$	—	60–70	—

в промежутке 71–77 кДж/моль для всех рассматриваемых случаев. При больших деформациях суммарная энергия затрат плавно растет.

В случае подвижности еще более кооперативного типа, когда кроме ближайших соседей могут подстраиваться также и фрагменты второй координационной сферы, величина барьера внутреннего вращения ФЦ существенно снижается как в случае бездефектной решетки (кривая a'), так и в случае, когда отсутствуют один, два или три фрагмента первой координационной сферы (кривые b' , c' и d'). Величина барьера вращения в слое при этом становится ниже барьеров взаимного вращения ФЦ и ПЦ в изолированной макромолекуле ПМПФ, равных 36 кДж/моль [4, 5]. Поэтому следует также учесть и межслоевые взаимодействия вдоль отдельной цепи. С этой целью были рассчитаны суммарные конформационные карты энергий с учетом как внутрислоевых, так и межслоевых взаимодействий. В таблице приведены соответствующие этому расчету значения энергетических барьеров, характерные времена проворота на 180° и амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К ФЦ, находящегося в начале координат, для регулярной решетки и для случаев, когда отсутствуют один, два или три ближайших соседа. При этом выделенная ячейка подвержена флуктуации величиной $\lambda=1,08$.

Как следует из таблицы, наличие пустых узлов в кристаллической решетке при наличии флуктуации плотности лишь ненамного увеличивает возможности вращательных и крутильно-колебательных движений ФЦ. При подстраивании фрагментов второй координационной сферы энергии активации вращения снижаются более чем в 2 раза.

На третьем этапе расчетов рассматривали влияние флуктуаций плотности на вращение ПЦ и ФЦ при отсутствующих всех четырех фрагментах первой координационной сферы. При этом смещению подвергались фрагменты второй координационной сферы с координатами $(\pm b, 0)$, $(0, \pm a)$ и $(\pm b, \pm a)$. «Расширенная» ячейка, образованная из этих элементов, также подвергалась двустороннему растяжению в λ раз, т. е. изотропному растяжению. Параметр λ изменяли от единицы (отвечающей отсутствию флуктуаций фрагментов второй координационной сферы) до значений, когда начинают проявляться сильные стерические отталкивания сдвигающихся с равновесных положений фрагментов со следующими – фрагментами третьей координационной сферы.

Из расчета следует, что для ПЦ энергетические затраты на деформацию ячейки из элементов второй координационной сферы с увеличением λ быстро растут. Если при $\lambda=1,04$ энергетические затраты составляют 52 кДж/моль, то при $\lambda=1,08$ они 600 кДж/моль. Для ПЦ даже в такой дефектной области не появляется возможность для вращательного движения.

Для ФЦ энергетические затраты на деформацию расширенной ячейки из фрагментов второй координационной сферы изменяются с растяжением иначе. Энергетически наиболее выгодным оказывается положение ФЦ растянутой ячейки с $\lambda=1,04$. Выигрыш энергии в этом случае по сравнению с недеформированной расширенной ячейкой также при отсутствии фрагментов первой координационной сферы составляет 22 кДж/моль. При дальнейшем увеличении λ энергетические затраты на растяжение быстро увеличиваются, и если при $\lambda=1,08$ они составляют 22 кДж/моль по сравнению со случаем $\lambda=1$, то при $\lambda=1,12$ затраты превышают 200 кДж/моль. Высота барьера вращения ФЦ, находящегося в начале координат для $\lambda<1,08$ невелика ($\sim 13–15$ кДж/моль). Поэтому вращение ФЦ в такой дефектной области контролируется главным образом межслоевым взаимодействием, т. е. высотой барьера внутреннего вращения в изолированной макромолекуле.

Для появления вращательного движения ПЦ необходим дефектный участок еще большего размера. Например, высота энергетического барьера вращения ПЦ, помещенного в начало координат при удаленных шести ближайших соседях и остальных фрагментах, находящихся в равновесном положении, невелика и составляет 3 кДж/моль. Вращение ПЦ в таком дефектном участке целиком контролируется внутримолекулярным (меж-

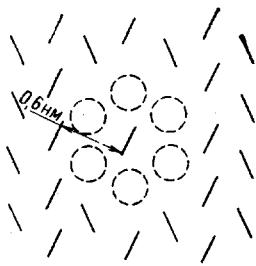


Рис. 3. Структура минимальной дефектной области в слое кристаллической решетки при которой начинается вращательное движение пиromеллитимидных циклов

слоевым) взаимодействием. Минимальное расстояние при этом между ПЦ, помещенным в начало координат, и ближайшим соседом составляет 0,6 нм (рис. 3).

Как известно, ПИ самой различной химической структуры имеют много общего в релаксационных свойствах [6]. Энергии активации наиболее характерных локальных β - и γ -релаксационных процессов лежат в областях 100–140 и 40–60 кДж/моль соответственно. Соответствующие этим релаксационным процессам характерные времена при 300–500 К имеют значения $1-10^{-5}$ с и $10^{-3}-10^{-9}$ с.

Рассчитанные нами величины энергий активаций и времена крутко-колебательных движений ФЦ попадают в интервал значений для β - и γ -процессов, что свидетельствует о возможной причастности изученных вращательных движений к реальным локальным релаксационным процессам в ПИ.

Из изложенного выше следует, что локальные движения ПЦ еще в большей степени чем ФЦ контролируются межмолекулярными взаимодействиями и возможностью образования менее компактных областей вблизи выделенного звена. В настоящей работе анализируются оптимальные условия проворотов ФЦ и лишь предельные «минимальные» условия для проворотов ПЦ с целью оценки параметров этих движений и качественного сопоставления с параметрами β - и γ -процессов.

Более полное описание и нахождение оптимальных условий движений для ПЦ потребует учета энергетических затрат, а также характерных времен релаксации решетки, необходимых для создания условий для этих движений. Этот учет должен включать в себя рассмотрение как мелкомасштабных, так и длинноволновых трансляционных и изгибных движений основных цепей. Движение ПЦ в аморфно-кристаллическом полимере весьма чувствительно к размерам области, в которой сохраняется порядок, присущий кристаллической конформации, и к условиям на границе этой области (т. е. к тому, является ли граница фиксированной или свободной).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснов Е. П., Степаньян А. Е., Митченко Ю. И., Толкачев Ю. Е., Лукашева Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1556.
2. Козлович Н. Н., Милевская И. С., Берикетов А. С., Готлиб Ю. Я., Михиташев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1934.
3. Готлиб Ю. Я., Милевская И. С., Берикетов А. С., Козлович Н. Н., Михиташев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1928.
4. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974. С. 111.
5. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
6. Бессонов М. И., Котон М. И., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.05.88

N. N. Kozlovich, Yu. Ya. Gotlib, I. S. Milevskaya, A. S. Beriketov

INFLUENCE OF CRYSTALLINE LATTICE DEFECTS
ON INTERNAL ROTATION AND TORSION VIBRATIONS
OF CYCLIC GROUPS IN POLYIMIDE

S u m m a r y

For polyimide synthesized from pyromellitic dianhydride and *p*-phenylene diamine the charge pattern has been calculated in the atom-atomar approximation. Influence of defects of the polymer crystalline lattice packing as vacations and distortions related with local density fluctuations on the small-scale rotational and torsion-vibrational mobility of the phenylene and pyromellitimide cycles was studied. The values of internal rotation barriers and of the amplitude of heat vibrations of cyclic groups in defective fragments of a crystalline polymer were calculated.