

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ УКЛАДОК И МОДЕЛЬ МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДА ПМ

Лукашева Н. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г.

Проведен детальный анализ энергий возможных укладок молекул поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира в гранецентрированной орторомбической ячейке в атом-атомном приближении. Расчет показал, что существуют упаковки с одинаковой энергией, но различающиеся либо по типу конформации участков молекул, либо по их ориентации относительно осей ячейки. Предложена модель мезоморфной структуры поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида.

Анализ структурных работ для полипиromеллитимида ПМ (Каптон) показывает, что предложенные разными авторами параметры кристаллических ячеек сильно различаются [1, 2]. Наибольшее количество рефлексов на рентгенограммах волокна ПМ получено в работе [1]. На основании малоуглового рентгеноструктурного исследования [3, 4] разработана модель упаковки цепей ПМ в пленке Каптон. При этом отмечалось, что межмолекулярный порядок в такой системе не так высок, как в кристаллических полимерах. Тот факт, что структура данного полимера, столь широко и давно (более 20 лет) используемого в промышленности, до сих пор не определена, связан, по всей вероятности, с ее мезоморфизмом [5]. Наблюдаемую для образцов ПМ рентгеновскую картину можно объяснить, если считать, что в упорядоченных областях хотя и образуется однофазная система с послойной укладкой диаминных и диангидридных фрагментов, строгой корреляции во взаимной ориентации таких слоев вдоль оси молекулы (как это должно быть в кристаллите) в мезоморфной структуре нет.

Цель настоящей работы — на основании детального анализа всех возможных укладок молекул ПМ в кристаллической ячейке выяснить, существуют ли укладки с одинаковой или близкой энергией упаковки молекул в ячейке, чем такие укладки отличаются и возможно ли их сосуществование.

Ранее [6] установили, что наиболее предпочтительным типом укладки молекул ПМ в кристаллической ячейке является гранецентрированная укладка. В связи с этим в настоящей работе фрагмент молекулы ПМ размещали в узлах орторомбической гранецентрированной ячейки с параметрами $a=0,794$ нм; $b=0,631$ нм и $c=3,2$ нм. Наличие у молекулы ПМ винтовой оси 2₁ позволяет проводить расчет для фрагмента, отвечающего половине периода (рис. 1, A). В работе варьировали углы φ_1 , φ_2 , φ_3 , φ_4 , соответствующие разворотам пиromеллитимидных и фениленовых циклов из плоскости скелета цепи, причем, как и ранее, были рассмотрены два типа конформаций: первый, когда $\varphi_1=\varphi_4$; $\varphi_2=\varphi_3$ (рис. 1, B), и второй, когда $\varphi_1=-\varphi_4$; $\varphi_2=-\varphi_3$ (рис. 1, C). Кроме того, варьировали угол ориентации θ фрагмента цепи как целого относительно осей ячейки ab. Исходной ориентацией ($\theta=0^\circ$) считалась такая, когда молекулярные цепи лежат в плоскости ac. Энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия рассчитывали с помощью потенциала типа «exp-6» с коэффициентами Дашевского [7].

Перейдем к обсуждению результатов проведенного нами подробного анализа зависимости энергии укладки фрагментов молекулы ПМ от зна-

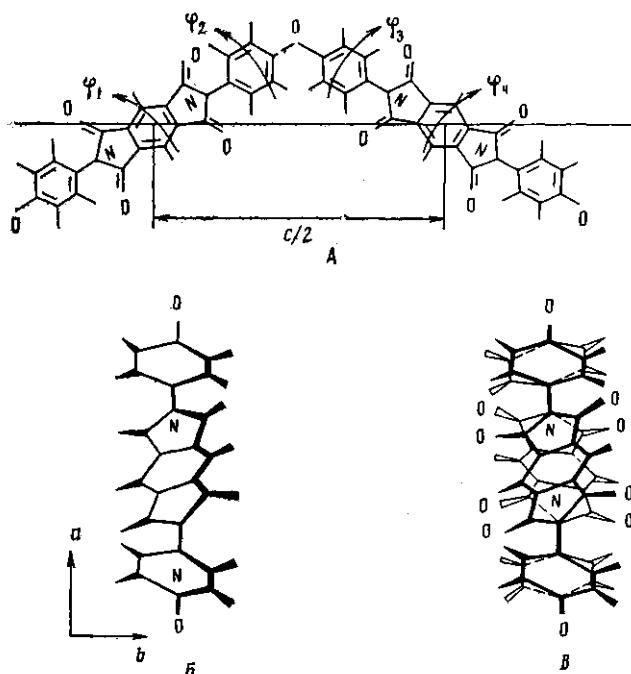


Рис. 1. Фрагмент молекулы полиимида ПМ (c — период вдоль цепи) в проекциях на плоскости: A — ac ; B — ab (в случае $\varphi_1=\varphi_4$, $\varphi_2=\varphi_3$); B — ab (в случае $\varphi_1=-\varphi_4$, $\varphi_2=-\varphi_3$)

чений углов внутреннего вращения и угла ориентации фрагментов цепи как целого относительно осей ячейки. Сначала остановимся на результатах, полученных в случае конформации первого типа. Как видно из приведенной на рис. 2 карты потенциальной энергии для $\theta=0^\circ$, есть два минимума энергии укладки E_y фрагментов молекул ПМ в гранецентрированной ячейке. Одному минимуму отвечают значения углов $\varphi_1=\varphi_4=70^\circ$ и $\varphi_2=\varphi_3=100^\circ$; второму (симметричному) — $\varphi_1=\varphi_4=110^\circ$ и $\varphi_2=\varphi_3=80^\circ$. $E_y = -130,4$ кДж/моль. Контуры, отвечающие $\Delta E = 4,18$ кДж/моль и 12,54 кДж/моль, очень близко расположены друг к другу и ограничивают небольшую область изменения углов внутреннего вращения ($62^\circ < \varphi_1; \varphi_4 < 74^\circ$ и $92^\circ < \varphi_2; \varphi_3 < 106^\circ$). Кроме того, могут реализовываться укладки, для которых значения угла θ лежат в интервале $0-20^\circ$, причем E_y в минимуме для всех θ из данного интервала практически одинаковы, различны только положения минимумов, т. е. значения углов φ_1 и φ_2 (соответственно φ_4 и φ_3) (таблица). Для каждого θ можно построить энергетические карты. Если такие карты наложить друг на друга (рис. 3), видно, что контуры, отвечающие 4,18 кДж/моль, перекрываются, и, следовательно, можно перейти от одного значения θ к другому, т. е. от одной укладки фрагментов молекул ПМ к другой, соответствующим образом подстраивая циклические фрагменты. Итак, в кристаллите могут существовать слои,

Энергии укладок и положения минимумов для фрагментов молекул полиимида ПМ в орторомбической гранецентрированной ячейке

E_y , кДж/моль	φ_1°	φ_2°	θ°	E_y , кДж/моль	φ_1°	φ_2°	θ°
Конформация 1							
-130,4	70	100	0	-136,3	42	150	90
-130,8	74	104	5	-130,8	70	100	0
-131,3	78	108	10				
-130,0	82	112	15				
-127,1	86	114	20				
-102,2	100	115	40				
Конформация 2							

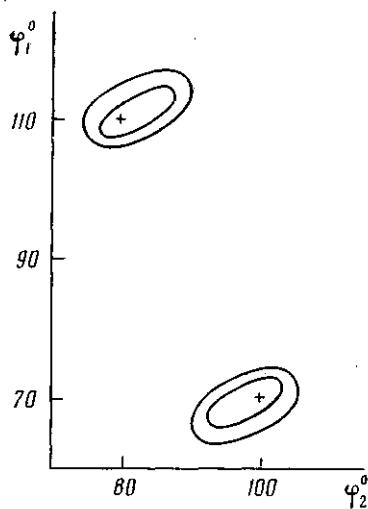


Рис. 2

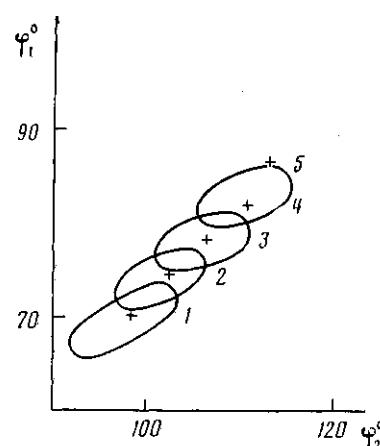


Рис. 3

Рис. 2. Карта потенциальной энергии $E_y (\varphi_1, \varphi_2)$ для $\theta=0^\circ$. Приведенные контуры 4,18 и 12,54 кДж/моль для двух симметричных ям. Здесь и на рис. 3 крестиком отмечены положения минимумов

Рис. 3. Наложение участков карт потенциальной энергии $E_y (\varphi_1, \varphi_2)$ для ряда значений θ (контуры отвечают 4,18 кДж/моль): 1 – $\theta=0^\circ$; 2 – $\theta=5^\circ$; 3 – $\theta=10^\circ$; 4 – $\theta=15^\circ$ и 5 – положение минимума для $\theta=20^\circ$

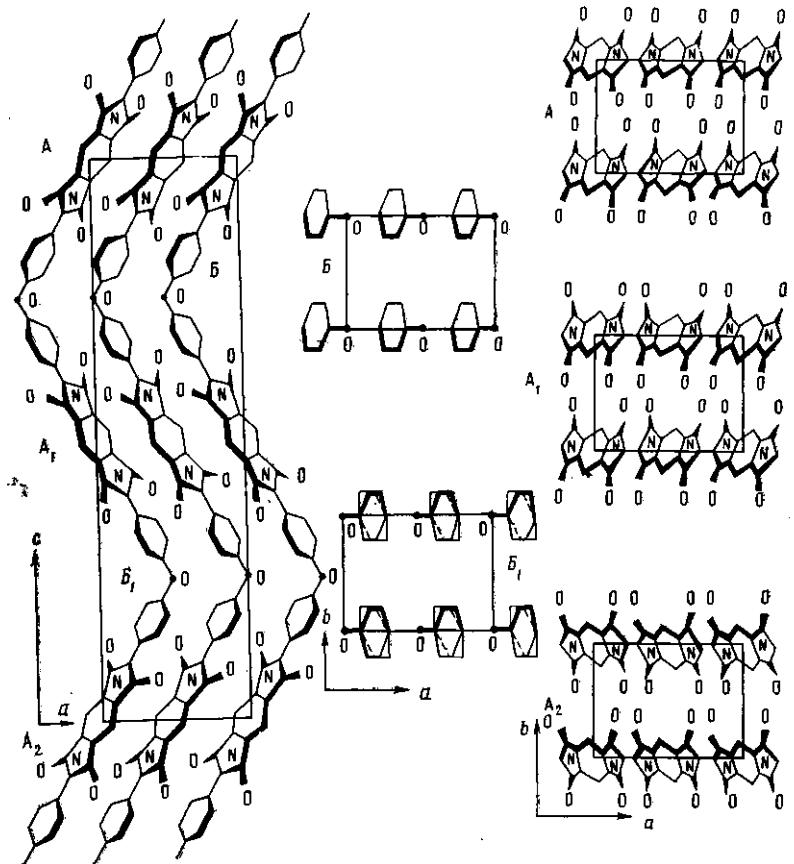


Рис. 4. Мезоморфный вариант взаимной укладки цепей ПМ в проекциях на плоскости ac и ab : А, А₁, А₂ – слой пиромеллитимидных циклов; Б и Б₁ – слои диаминных фрагментов

в которых укладки участков молекул ПМ, входящих в данный слой ортогональной оси молекулы, различаются по углу ориентации участка молекулы относительно осей ячейки *a*, *b*. При этом требуется некоторая деформация молекулы — изменение величины оклошарнирного валентного угла, причем такие укладки не только могут сосуществовать, но и могут в каждом слое переходить друг в друга.

В случае конформации 2 ситуация несколько иная. Возможными оказываются только две ориентации (таблица) фрагмента цепи в ячейке. Первая — остаток молекулярной цепи лежит в плоскости *ac* ($\theta=0^\circ$), вторая — остаток цепи лежит в плоскости *bc* ($\theta=90^\circ$). При повороте цепей из плоскости (*ac* или *bc*) существенно повышается значение E_u в минимуме (так, при повороте на угол $\pm 10^\circ$ ΔE составляет ~ 40 кДж/моль). При каких-либо промежуточных значениях θ ($10^\circ < \theta < 80^\circ$) упаковка цепей в конформации 2 реализоваться не может. Как видно из таблицы, E_u в минимумах в случае $\theta=0^\circ$ как для первой конформации, так и для второй, практически одинаковы. Следовательно, можно предположить, что в упорядоченных областях могут сосуществовать слои, ортогональные оси молекулы, в которых конформации фрагментов молекул существенно различны (циклические фрагменты, принадлежащие соседним, примыкающим к шарниру жестким участкам, развернуты из плоскости скелета цепи либо в одном направлении, либо в разных). Переход от одной такой укладки к другой в данном слое энергетически невозможен. Видимо, такая структура возникает еще в процессе имидизации. Все зависит от того, какая ситуация будет реализована для различных частей молекулы, т. е. какие по типу конформации участков молекул будут зафиксированы. Модель такого типа структуры приведена на рис. 4.

Таким образом, формирование в образцах ПМ мезоморфной структуры может объясняться возможностью сосуществования слоев с одинаковой E_u и отличающихся либо по типу конформации фрагментов молекул, входящих в данный слой, либо по их ориентации относительно осей ячейки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш. Д., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1199.
2. Conte G., D'Ilario L., Pavel N. V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1553.
3. Isoda S., Shimada H., Kochi M., Kambe H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № Р. 1293.
4. Kochi M., Shimada H., Kambe H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 11. Р. 1979.
5. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Лукашева Н. В., Сидорович А. В., Кудрявцев В. В., Маричева Т. А., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1397.
6. Лукашева Н. В., Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Струнников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 24. № 6. С. 1313.
7. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974. С. 432.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1987

CALCULATION OF PACKING AND MODEL OF THE MESOMORPHIC STRUCTURE OF PM POLYIMIDE

Lukasheva N. V., Milevskaya I. S., Baklagina Yu. G.

Summary

Energies of possible packings of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide synthesized from pyromellite dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester in the face-centered orthorhombic cell have been analysed in the atom-atomar approximation. The calculation proves the existence of packings of the same energy but having either different types of conformation of molecules fragments or their different orientation towards the cell axes. The model of the mesomorphic structure is proposed.