

УДК 541.64:539.199

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

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ГРУПП В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИ-(*n*-ФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

Для ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина в атом-атомном приближении рассчитан потенциальный рельеф для движений циклических групп при учете локальных флуктуаций плотности. Найдены значения барьеров внутреннего вращения фениленовых и пиромеллитимидных циклов. В регулярном кристаллическом ПИ паряду с чисто крутильно-колебательной подвижностью пиromеллитимидных циклов возможно вращательное движение фениленовых циклов. Высота энергетических барьеров для поворотов циклов определяется энергией, затрачиваемой на возникновение флуктуации, внутри- и межслоевыми взаимодействиями.

Характерной чертой полимеров, содержащих циклы в основной цепи, является ограниченная подвижность кинетических единиц, обусловленная высокой степенью упаковки. Сильные межмолекулярные взаимодействия ограничивают крутильные колебания группировок и препятствуют их внутреннему вращению [1]. В работе [2] были рассмотрены возможные движения циклических групп в регулярном кристаллическом ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина (ПМПФ), для которого известны как параметры кристаллической ячейки, так и упаковка в ней цепей [3]. Были рассмотрены одиночные и кооперативные движения пиромеллитимидных и фениленовых циклов. При 300–500 К амплитуды ограниченных колебаний относительно равновесных положений для пиромеллитимидных циклов в бездефектных регулярных кристаллических структурах не превышают 5–7°, а для фениленовых 30–40°. Перескоки на 180° при фиксированных размерах ячейки оказываются запрещенными.

Согласно существующим представлениям, локальные релаксационные свойства в твердых полимерах связаны с возникновением флуктуаций свободного объема, облегчающих различные типы ориентационных и трансляционных движений элементов цепи [4]. В связи с этим возникает вопрос о возможностях и энергетике движений в ПИ, в областях, где возникают подобные флуктуации, а также об энергетике возникновения, форме, размерах и других свойствах самих флуктуаций плотности.

Цель данной работы – исследование влияния на молекулярную подвижность ПИ локальных искажений кристаллической решетки, обусловленных возникающими мелкомасштабными флуктуациями плотности. Расчеты в атом-атомном приближении проводили для ПМПФ по методике, описанной в работе [2].

Моделирование локальных флуктуаций плотности проводили путем изменения кристаллографических параметров *a* и *b* для первой координционной сферы, т. е. «сдвигали» из равновесных положений в решетке четыре фрагмента с координатами ($\pm b/2, \pm a/2$), ближайших к выделенному. При этом все остальные фрагменты оставались на прежних местах кристаллической решетки. Другими словами, вначале рассматривали

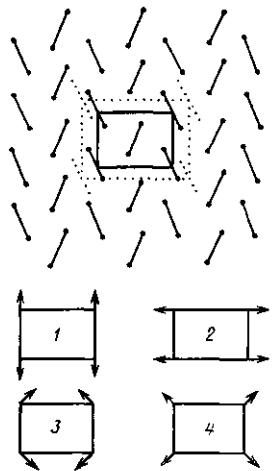


Рис. 1

Рис. 1. Варианты флуктуаций плотности в слое, используемые в расчетах. Пояснения в тексте

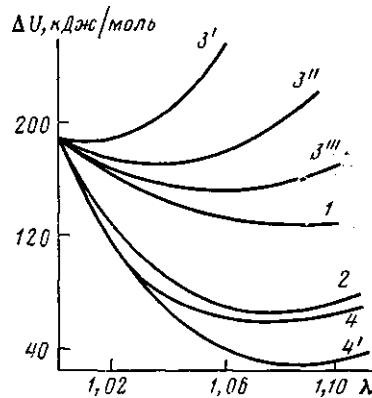


Рис. 2

Рис. 2. Энергетические затраты, необходимые для проворота на 180° фениленового цикла, в зависимости от величины изменения параметров ячейки, образованной из элементов первой координационной сферы. Цифры у кривых соответствуют рассматриваемым типам флуктуации решетки

наиболее мелкомасштабные флуктуации плотности, сравнимые с размерами наиболее мелких элементарных кинетических единиц — циклов.

Поскольку заранее не ясно, какой вид флуктуации предпочтителен, были выбраны четыре наиболее простых варианта (рис. 1).

1. Увеличение в λ ($\lambda > 1$) раз параметра a выделенной ячейки, образованной фрагментами из первой координационной сферы, с координатами $(\pm b/2, \pm a/2)$. При этом параметр b оставляли неизменным.

2. Увеличение в λ раз параметра b этой же ячейки при неизменном значении a . Первый и второй случаи соответствуют одноосному растяжению выделенной ячейки.

3. Увеличение в λ раз параметра a ячейки с одновременным уменьшением в λ , $\lambda/2$ или $\lambda/4$ раз (т. е. увеличение в $1/\lambda$, $2/\lambda$ или $4/\lambda$ раз) параметра b ячейки.

4. Одновременное увеличение в λ раз обоих параметров ячейки, т. е. изотропное разбухание ячейки.

Во всех четырех вариантах локальной флуктуации плотности параметр λ изменяли в пределах от единицы (отсутствие флуктуации) до значения $\lambda = 1,12$, когда начинают проявляться сильные стерические отталкивания сдвигаемых циклических фрагментов с фрагментами, относящимися ко второй координационной сфере.

Рассматривали участок слоя пиромеллитимидных или фениленовых циклов с выделенной деформированной ячейкой и строили конформационные карты вращения фрагмента, находящегося в начале координат, и согласованного поворота четырех ближайших соседей, имеющих координаты $(\pm b/2, \pm a/2)$ (a и b — кристаллографические параметры ячейки). При этом все остальные фрагменты выделенной части слоя (рис. 1) оставались фиксированными в первоначальном положении равновесия решетки. Энергия взаимодействия для каждого фрагмента рассчитана в первом порядке, т. е. с восемью ближайшими соседями из выделенного слоя [2].

Рассчитывали энергетические затраты на деформацию ячейки при флуктуациях плотности и проводили анализ влияния локальных флуктуаций плотности на амплитуду колебаний и величину барьера для полного проворота, помещенных в начало координат пиромеллитимидного и фениленового циклов.

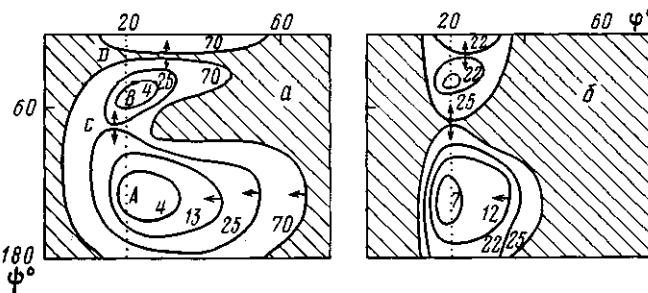


Рис. 3. Конформационные карты согласованного вращения фениленового цикла, помещенного в начало координат (угол ϕ) и четырех, подвергнутых флуктуации, элементов первой координационной сферы (угол ϕ) с фиксированными в равновесном положении (а) и повернутыми на 10° (б) элементами второй координационной сферы

Из расчета следует, что для пиромеллитимидных циклов энергетические затраты на деформацию выделенной ячейки для $\lambda < 1,05$ не превышают энергий тепловых флуктуаций для всех типов флуктуаций. При больших значениях λ энергетические затраты быстро растут и для $\lambda = 1,12$ составляют 60 кДж/моль. В промежутке значений $\lambda = 1-1,12$ не удается добиться существенного снижения энергетического барьера для полного проворота пиромеллитимидного цикла. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К по сравнению с решеткой, не подвергшейся флуктуации, возрастают с 5–7 лишь до 10–15°. Кооперативные движения, связанные с подстраиванием фрагментов второй координационной сферы с координатами $(\pm b, 0)$, $(0, \pm a)$ и $(\pm b, \pm a)$, также не расширяют этих возможностей. Таким образом, локальные флуктуации плотности практически не увеличивают подвижность пиромеллитимидных циклов.

Фениленовые циклы обладают большей свободой кооперативного вращательного движения. Локальные флуктуации плотности описанных четырех типов приводят к существенным изменениям областей минимумов на конформационной карте энергий и высот вращательных барьеров. В рассматриваемом интервале деформаций величину λ изменяли в интервале 1–1,12. Энергия, затрачиваемая на образование флуктуаций с учетом подстраивания звеньев первой координационной сферы, оказывается невелика (< 4 кДж/моль). Она имеет значения порядка энергий тепловых флуктуаций при 300–500 К. Понижение барьера вращения фениленовых циклов для некоторых типов флуктуаций намного больше энергетических затрат на сами флуктуации.

На рис. 2 показаны зависимости минимальных энергетических затрат, необходимых для полного проворота на 180° фениленового цикла, от λ для четырех описанных типов флуктуаций первой координационной сферы. Эти затраты включают в себя энергию образования флуктуации плотности при деформации ячейки, образованной из элементов первой координационной сферы; энергию активации перехода через барьер. Как уже отмечалось, роль второго слагаемого является главной, так как затраты энергии на локальные флуктуации плотности для всех четырех описанных типов (для λ не превышающих 1,1) имеют порядок $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана).

Наибольшего снижения энергетического барьера полного вращения фениленового цикла можно достичь при тех типах флуктуаций, когда увеличивается большая сторона ячейки. Так, флуктуации первого типа (рис. 2, кривая 1), когда увеличивается только меньшая сторона, не приводят к существенным снижениям барьера. «Поджатие» большей стороны ячейки в λ , $\lambda/2$ или $\lambda/4$ раз (рис. 2, кривые 3', 3'', 3''') невыгодно для снижения барьера. Растижение только большей стороны ячейки, образованной из элементов первой координационной сферы (рис. 2, кривая 2), приводит почти к такому же эффекту, как и растижение одновременно двух сторон (рис. 2, кривая 4). В результате флуктуации четвертого типа можно достичь наибольшего снижения барьера для полного проворота фениле-

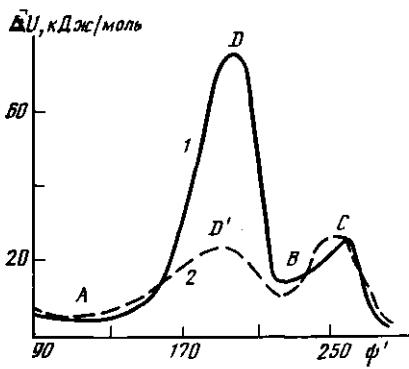


Рис. 4

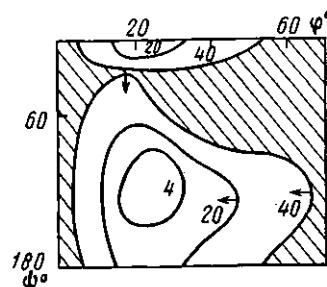


Рис. 5

Рис. 4. Разрез потенциального рельефа при переходе через барьер для внутреннего вращения в слое фениленовых циклов. Пояснения в тексте

Рис. 5. Конформационная карта энергий с учетом межслоевого взаимодействия. Пояснения в тексте

нового цикла со 190 до 70 кДж/моль. Минимальное значение достигается при $\lambda=1,08$. При больших деформациях суммарная энергия затрат плавно растет.

Для учета влияния более крупномасштабной кооперативности на подвижность при заданных флуктуациях плотности были выполнены расчеты барьеров вращения фрагмента, находящегося в начале координат, при поворотах фрагментов второй координационной сферы. Такое подстраивание заметно снижает барьер полного вращения фениленового цикла только при флуктуациях четвертого типа (рис. 2, кривая 4'). Для остальных видов флуктуации ячейки подстраивание фрагментов второй координационной сферы не приводит к существенному облегчению вращения. На рис. 3 показаны конформационные карты энергий согласованного вращения фениленового цикла, помещенного в начале координат (угол ψ), и четырех ближайших соседей (угол ϕ). Рассматривается флуктуация с увеличением значений кристаллографических параметров a и b первой координационной сферы в $\lambda=1,08$ раз (флуктуация четвертого типа). Фрагменты второй координационной сферы находятся либо в равновесном положении (рис. 3, а), либо повернуты на 10° (со 150 до 140°) (рис. 3, б). Как видно, даже незначительный поворот соседей, следующих за ближайшими, приводит к существенному изменению формы потенциального рельефа.

На рис. 4 показан разрез потенциального рельефа, изображенного пунктиром на рис. 3, при переходе через барьер при внутреннем вращении. Как следует из рис. 4, поворот фрагментов второй координационной сферы приводит к тому, что барьер 70 ± 15 кДж/моль (барьер D) существенно снижается до 22 ± 5 кДж/моль (барьер 2) и становится даже несколько меньше другого (барьер C) при углах $\psi'=245-255^\circ$, равного 25 ± 5 кДж/моль.

Кроме основного минимального минимума A при углах ψ и ϕ , соответственно равных 150 и 30° , в бездефектной решетке и в решетке с флуктуациями сохраняется и даже становится более глубоким второй локальный минимум B . Его положение на конформационной карте несколько смещается с места на место в зависимости от вида флуктуации и величины λ . Переходы системы из одного минимума в другой (типа $A \rightarrow B$) контролируются высотой наименьшего из барьеров. При небольших флуктуациях $\lambda < 1,04$ переход $A \rightarrow B$ осуществляется через барьер D , который сохраняет величину 70 кДж/моль для всех рассматриваемых значений λ . Однако по мере увеличения деформации ($\lambda > 1,04$) барьер C быстро понижается (со 190 до 25 кДж/моль) и начинает контролировать переход $A \rightarrow B$.

Сравнительно невысокие значения энергетических барьеров 25 ± 5 кДж/моль свидетельствуют о том, что кооперативные повороты фениленовых

циклов в слое при температурах 300–500 К осуществляются за разумные времена 10^{-6} – 10^{-10} с.

Поскольку рассчитанные энергетические барьеры вращения в слое фениленовых циклов с учетом возможных тепловых флуктуаций могут быть даже ниже барьеров взаимного вращения циклов в изолированной макромолекуле ПМПФ, равных 36 кДж/моль [3], следует учесть также и межслоевые взаимодействия вдоль отдельной цепи ПИ. Используя зависимость конформационной энергии изолированной макромолекулы ПМПФ от угла внутреннего вращения пиromеллитимидных и фениленовых циклов, а также взаимную равновесную укладку этих циклов в слоях [3], можно рассчитать суммарную конформационную карту энергий с учетом внутрислоевых и межслоевых взаимодействий.

На рис. 5 представлена конформационная карта энергий вращения фениленового цикла, помещенного в начало координат, для четвертого типа флуктуации элементов первой координационной сферы с величиной $\lambda = -1,08$ при учете взаимодействий вдоль данной цепи (т. е. межслоевого). Максимальная энергия взаимодействия фрагментов вдоль цепи отвечает их расположению в одной плоскости. Совпадение этой плоскости с областью второго локального минимума *B* приводит к его вырождению. Энергетический барьер, необходимый в данном случае для кооперативного вращения фениленового цикла, при учете флуктуации плотности величиной $\lambda = 1,08$ имеет значение 40 ± 5 кДж/моль, а характеристические времена перехода через него при температурах 300–500 К имеют значения 10^{-5} – 10^{-9} с.

Таким образом, локальные флуктуации плотности рассмотренных типов обеспечивают энергию активации, допускающие поворот фениленовых циклов при обычных температурах. В то же время для пиromеллитимидных циклов сохраняется лишь возможность колебаний с незначительными амплитудами.

Как показал расчет, пространственно однородные крупномасштабные флуктуации плотности для слоя пиromеллитимидных циклов невыгодны энергетически. Так, например, изменение в $\lambda = 1,05$ раз значений кристаллографических параметров для всех ячеек рассматриваемой области из 31 фрагмента ([2], рис. 1) приводит к энергетическим затратам 230 кДж/моль, что свидетельствует о невозможности таких флуктуаций.

Для возникновения проворотов пиromеллитимидных циклов на 180° необходимы нарушения регулярности в кристаллической решетке. За них могут быть ответственны, например, концевые группы или граничные с аморфными областями участки.

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. 1566.
2. Козлович Н. Н., Милевская И. С., Берикетов А. С., Готлиб Ю. Я., Михайлов А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
4. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. 1987. Л., 192 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
01.03.88

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

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

**INFLUENCE OF LOCAL DENSITY FLUCTUATIONS ON INTERNAL
ROTATION AND TORSION VIBRATIONS OF CYCLIC GROUPS
IN CRYSTALLINE POLY (*p*-PHENYLENE) PYROMELLITIMIDE**

S u m m a r y

The potential surface for motions of cyclic groups in PI on the basis of pyromellitic acid and *p*-phenylene diamine has been calculated in the atom-atom approximation taking into account the local density fluctuations. The values of internal rotation barriers for phenylene and pyromellitimide cycles are found. In regular crystalline PI besides torsion-vibrational mobility of pyromellitimide cycles the rotational motion of phenylene cycles is possible. The height of energetic barriers of cycles turns depends on the energy consumed for fluctuation appearance, on intra- and interlayer interactions.