

УДК 541.64:539.199

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

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ ГРУПП В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИ(*n*-ФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

В атом-атомном приближении выполнен расчет потенциального рельефа для движения циклических групп в кристаллическом ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина. рассчитаны значения энергетических барьеров при вращении выделенных фениленового и пиромеллитimidного циклов как на фоне фиксированных соседей, так и с учетом согласованных вращений соседних элементов. В бездефектных кристаллических областях ПИ возможны лишь колебания фениленовых и пиромеллитimidных циклов относительно их равновесного положения.

ПИ самой различной химической структуры обнаруживают много сходства в природе релаксационных процессов [1]. Локальными кинетическими единицами в ПИ являются циклические группы различного строения, которые могут быть разделены в цепях полимеров шарнирными группировками. Эти группы при определенном способе включения в цепь, когда крайние связи являются соосными, могут обладать возможностью автономного заторможенного внутреннего вращения вокруг остова цепи при сравнительно или полностью фиксированной конформации основной цепи. Несмотря на то что целый ряд сочленений обладает большой свободой внутреннего вращения, данные полимеры в блоке остаются жесткими из-за наличия сильных межмолекулярных взаимодействий, которые значительно превышают внутримолекулярные [2].

Были проведены конформационные расчеты укладки различных фрагментов ПИ-цепей в упорядоченных областях [3–5]. Результаты таких расчетов и оценок могут составить основу при анализе конкретных молекулярных механизмов локальных форм подвижности в твердых ПИ, проявляющихся в  $\beta$ -,  $\gamma$ - и других процессах механической, диэлектрической релаксации, в ударной прочности, при диффузии примесей или продуктов химических реакций в твердом ПИ и в других явлениях.

Представляется перспективным перенесение методов расчета конформационных свойств на изучение движения отдельных циклов или коллективных движений отдельных фрагментов на фоне кристаллической решетки из фиксированных элементов.

Поскольку ряд ПИ характеризуется высокой степенью кристалличности и плотностью упаковки, на первом этапе важно изучение возможного характера локальной подвижности в бездефектных кристаллических структурах. Анализ молекулярной подвижности в компактных плотно упакованных областях ПИ с кристаллическим близким порядком позволит исследовать принципиальную возможность таких движений и в дальнейшем соответственно оценить вклад в подвижность более рыхлых и дефектных молекулярных структур.

Цель настоящей работы – исследование мелкомасштабной вращательной и крутильно-колебательной подвижности для одного из наиболее простых по химическому строению ПИ на основе диангидрида пиромеллито-

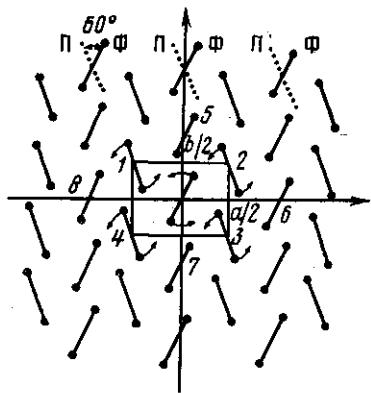


Рис. 1

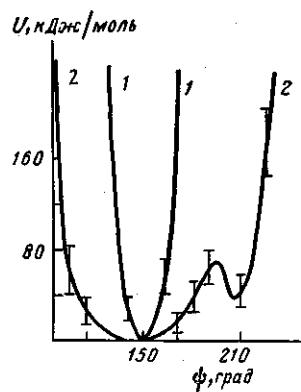


Рис. 2

Рис. 1. Равновесное расположение циклических фрагментов цепей ПМПФ в выделенном слое кристаллической решетки, перпендикулярном к направлению осей молекул. П – пиromеллитимидные, Ф – фениленовые циклы

Рис. 2. Зависимость конформационных энергий слоя от угла вращения выделенного фрагмента, помещенного в начало координат, при остальных фиксированных в равновесном положении для пиромеллитимидного (1) и фениленового цикла (2)

вой кислоты и *n*-фенилендиамина (ПМПФ). Для этого полимера известны как параметры кристаллической ячейки, так и упаковка в ней цепей [3, 5]. Конформации макромолекул ПМПФ различаются лишь взаимными поворотами плоских циклов друг относительно друга вдоль общего прямолинейного скелета цепи. В мономерном звене имеются только два различных по размеру цикла – фениленовый и пиromеллитимидный, для которых предложена послойная укладка в кристаллической решетке полимера с двугранным углом между плоскостями этих циклов 60° [3].

В данной работе проведен расчет энергетических барьеров при вращении выделенных фениленового и пиromеллитимидного циклов как на фоне фиксированных соседей, так и с учетом согласованных вращений соседних элементов в выделенном слое.

Взаимодействия вдоль одной цепи не учитывали, поскольку межмолекулярные взаимодействия в слое определяют энергию и ориентационный порядок больше, чем межслоевые. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия проведен в атом-атомном приближении с потенциалом типа 6-exp и параметрами Дашевского [6]. При расчетах учтены разбросы в экспериментальных числовых значениях кристаллографических параметров ячейки:  $a=0,55\pm 0,01$ ;  $b=0,86\pm 0,01$  нм [3, 5].

Моделирование движения проводили для области, состоящей из 31 элемента, представляющей собой участок слоя в реальной кристаллической решетке из фениленовых и пиromеллитимидных циклов (рис. 1). Взаимодействие с соседями для каждого фрагмента выделенной слоевой области учитывали в первом порядке [4], т. е., например, для элемента, расположенного в начале координат, учитывалось окружение из фрагментов 1–8 (рис. 1). Выбор области определялся тем условием, чтобы для элемента в начале координат и четырех самых близайших к нему фрагментов с координатами  $(\pm b/2, \pm a/2)$  было учтено взаимодействие с соседями в первом порядке. Рассматривали простые одночастичные и более сложные кооперативные типы движения, различающиеся по масштабу. Первоначально изучали вращение фрагмента, находящегося в начале координат, на фоне фиксированных в равновесном положении всех соседних фрагментов. Энергетически наиболее выгодное равновесное положение циклов (как пиromеллитимидных, так и фениленовых) для полимида ПМПФ осуществляли при углах  $\phi$  и  $\psi$  фрагментов в кристаллической решетке (рис. 1), равных соответственно 30 и 150° или, в силу симметрии, -150 и 30° [3].

Результаты расчета изменения энергии выделенной слоевой области кристаллической решетки при вращении фрагмента, находящегося в начале координат, на фоне фиксированных всех остальных показаны на рис. 2. Расчет был выполнен для слоевых областей пиromеллитимидных (кривая 1) и фениленовых (кривая 2) циклов.

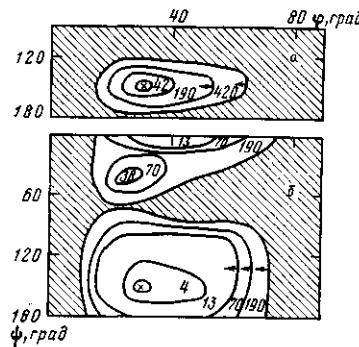


Рис. 3

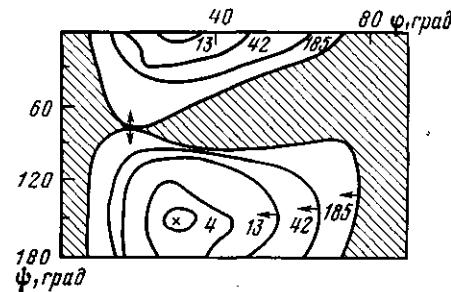


Рис. 4

Рис. 3. Конформационные карты для согласованного вращения фрагмента, помещенного в начало координат (угол  $\psi$ ), и четырех ближайших соседей (угол  $\phi$ ) для пиromеллитимидных (а) и фениленовых циклов (б)

Рис. 4. Конформационная карта энергий согласованного внутреннего вращения фениленовых циклов (центрального и четырех ближайших) при малом повороте следующих за ближайшими циклов на  $10^\circ$

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, для пиromеллитимидных циклов возможны только крутильные колебания фрагмента на фоне фиксированных остальных. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К ( $k_b T = 2,5 \text{--} 4,2 \text{ кДж/моль}$ ) не превышают 5–7°. Максимальная амплитуда колебаний без значительных стерических препятствий достигает 20°, что может быть достигнуто лишь при сильных механических нелинейных деформациях полимера, так как энергия таких колебаний значительно больше тепловой (при поворотах на 20° равна 50 кДж/моль).

Для крутильных колебаний фениленовых циклов имеются большие возможности. Амплитуды тепловых колебаний, соответствующие температурам 300–500 К, составляют 20–30°. Кроме основного минимума при угле 150° имеется еще один относительный локальный минимум при угле 210° на высоте  $38 \pm 10$  кДж/моль (в зависимости от точности значений кристаллографических параметров) с высотой барьера  $70 \pm 20$  кДж/моль.

Может представлять интерес оценка характерных времен перехода через барьер при обычных температурах. Считаем, что время перехода через барьер описывается соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U / RT), \quad (1)$$

где  $\tau_0 \sim \sqrt{I/K}$ ,  $I$  – момент инерции фениленового цикла, а  $K$  – его модуль кручения,  $\Delta U$  – высота барьера. Используя значения [7] ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и углерода, равных 0,117 и 0,18 нм соответственно, рассчитали момент инерции  $I$ , который оказался равным  $2 \cdot 10^{-44} \text{ Н}\cdot\text{м}^2$ . Коэффициент кручения цикла оценивается из зависимости энергии  $U$  решетки от угла поворота фрагмента  $\Delta\phi$ . В первом приближении данная зависимость может быть выражена уравнением  $U \sim k\Delta\phi^2/2$ . Тогда, на основании данных, приведенных на рис. 2, для  $k = 2U/\Delta\phi^2$  может быть получено значение  $10^{-19} \text{ Дж/рад}^2$ , а для предэкспоненциального множителя –  $10^{-13} \text{ с}$ .

Оценка, характерных времен для перехода через данный барьер, согласно уравнению (1), дает при 300–500 К значения  $1 \text{--} 10^{-7} \text{ с}$ . Это показывает, что указанный переход в принципе возможен. Однако расчет населенности относительного минимума при 210°, энергия которого превышает энергию основного минимума на  $38 \pm 10$  кДж/моль, приводит к низким значениям интенсивности связанного с ним релаксационного процесса.

Следующий коллективный тип движения на фоне фиксированного окружения, представляет собой комбинацию вращения фрагмента, находящегося в начале координат, и согласованного синфазного поворота четырех ближайших соседей. Строили конформационные карты (рис. 3) вращения фрагмента, находящегося в начале координат, и согласованного вращения

соседних фрагментов с координатами  $(\pm b/2, \pm a/2)$ . При этом все остальные фрагменты выделенного слоя оставались фиксированными в первоначальном положении равновесия решетки. Как следует из рис. 3, а, согласованное вращение ближайших соседей не расширяет заметно амплитуду колебаний пиromеллитимидного цикла, находящегося в начале координат. Расчет показывает, что к увеличению амплитуды колебаний не приводят также и согласованные вращения следующих за ближайшими фрагментами, имеющих координаты  $(0, \pm a)$ ,  $(\pm b, 0)$  и  $(\pm b, \pm a)$ .

Для полного проворота фениленового цикла на  $180^\circ$  (с учетом разброса в числовых значениях кристаллографических параметров ячейки) необходимо преодолеть барьер  $190 \pm 30$  кДж/моль. Чтобы перейти через этот барьер, фрагменты 1–4 с координатами  $(\pm b/2, \pm a/2)$  должны совершить незначительное подстраивание, поворачиваясь на  $10\text{--}15^\circ$  относительно своего равновесия. При этом подстраивание следующих за ближайшими соседями фрагментов путем их согласованного вращения при условии, что все остальные фрагменты фиксированы, существенно не снижает барьер проворота центрального элемента на  $180^\circ$ .

Оценка характерных времен для перехода через данный барьер при  $300\text{--}500$  К, согласно уравнению (1), дает значения  $10^{20}\text{--}10^5$  с, что свидетельствует о том, что процесс перескока на  $180^\circ$  при обычных температурах невозможен даже при подстроенных ближайших соседях.

Незначительный согласованный поворот на  $10^\circ$  (со 150 до  $140^\circ$ ) следующих за ближайшими соседями с координатами  $(0, \pm a)$ ,  $(\pm b, 0)$  и  $(\pm b, \pm a)$ , т. е. переход к согласованному кооперативному движению еще большего масштаба, приводит к полному вырождению барьера второго локального минимума (рис. 4) и к увеличению амплитуды тепловых колебаний фрагмента, находящегося в начале координат, при  $300\text{--}500$  К до  $30\text{--}40^\circ$ .

Таким образом, в бездефектном кристаллическом ПМПФ возможны лишь колебания фениленовых и пиромеллитимидных циклов относительно их равновесного положения. Для возникновения поворотов на значительные углы и перескоков на  $180^\circ$  требуется возникновение участков с менее плотной упаковкой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
- Краснов Е. П., Степаньян А. Е., Митченко Ю. И., Толкачев Ю. Е., Лукашева Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1566.
- Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефимова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
- Зубков В. А., Милевская И. С. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 29.
- Лукашева Н. В., Милевская И. С., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2211.
- Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974. С. 111.
- Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 102.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
1.03.88

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

#### CONFORMATIONAL CALCULATION OF CONDITIONS OF INTERNAL ROTATION AND TORSION VIBRATIONS OF CYCLIC GROUPS IN CRYSTALLINE POLY(*p*-PHENYLENE) PUROMELLITIMIDE

##### Summary

The potential surface for motions of cyclic groups in crystalline PI on the basis of pyromellitic acid and *p*-phenylene diamine has been calculated in the atom-atom approximation. The values of energetic barriers of rotation of given phenylene and pyromellitimide cycles were found both for the case of fixed neighbors and for consistent rotations of neighboring elements. In non-defective crystalline regions of PI only the vibrations of phenylene and pyromellitimide cycles towards their equilibrium position are possible.