

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Козлович, И. С. Милевская

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ РАСЧЕТ  
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ  
ПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫХ ЦИКЛОВ ПОЛИИМИДА  
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНПИРОМЕЛЛИТИМИДА.  
МИКРОДОМЕН СО СВОБОДНЫМИ ГРАНИЦАМИ**

Выполнен расчет в атом-атомном приближении потенциального рельефа для движения пиромеллитимидных циклов в кристаллической ячейке со свободными границами для ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина. Рассчитаны значения энергетических барьеров внутреннего вращения и амплитуды тепловых колебаний пиромеллитимидных циклов с учетом изменений размеров ячейки, обусловленных локальными флуктуациями плотности в полимере. Предложены типы движений фрагментов, которые могут появляться в локальных  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксационных процессах в ПИ.

В работах [1–3] было показано, что вращение пиромеллитимидных циклов в кристаллической решетке ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина (ПМПФ) является сильно заторможенным. Отсутствие одного, двух и даже трех ближайших соседей слабо оказывается на значениях амплитуд тепловых колебаний выделенного фрагмента. Лишь при удалении четырех ближайших соседей амплитуды тепловых колебаний выделенного фрагмента при 300–500 К увеличиваются от 5–8 до 30–40°. Тепловые флуктуации плотности в таких дефектных ячейках мало способствуют появлению вращательных движений.

Динамика выделенной ячейки зависит от структуры окружения. В реальном аморфно-кристаллическом полимере окружение может представлять собой плотно упакованную структуру, либо быть разрыхленным. Представляет интерес рассмотреть предельный случай — плотноупакованное (бездефектное) окружение [1, 2] и противоположный случай «микродомена» со свободными (или открытыми) границами, когда для фрагментов выделенной ячейки взаимодействием с окружением можно пренебречь. Подобный подход применительно к изучению вращательных движений в системах с циклическими группами был использован в работе [4] для анализа подвижности в поликарбонате методом молекулярной динамики.

В данной работе проведен расчет энергетических барьеров вращения выделенного пиромеллитимидного цикла в окружении четырех соседей в предположении об их синхронном вращении. Подобные движения фрагментов, вероятно, являются энергетически наиболее выгодными. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в слое проведен в атом-атомном приближении с потенциалом типа  $b$ -exp с параметрами Дащевского и Китайгородского [5, 6]. Взаимодействия вдоль цепи макромолекулы между пиромеллитимидными и фениленовыми циклами не учитывали.

Была рассчитана конформационная карта энергий внутреннего вращения фрагментов как функция двух переменных — угла вращения центрального фрагмента, находящегося в начале координат  $\phi$  и угла согласованного синфазного поворота четырех соседей  $\psi$ . Расчеты проводили для движения фрагментов в ячейке с кристаллографическими параметрами равновесной кристаллической решетки  $a=0,548$  и  $b=0,86$  нм.

Для анализа движений с учетом флуктуаций свободного объема в по-

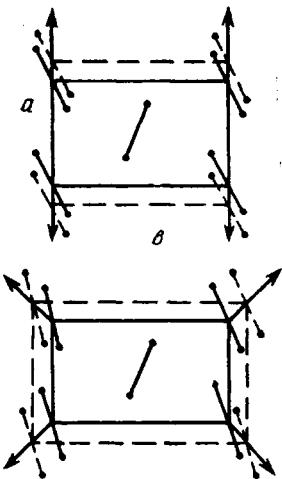


Рис. 1

Рис. 1. Схема расположения фрагментов в выделенной ячейке. Одностороннее и двустороннее растяжение

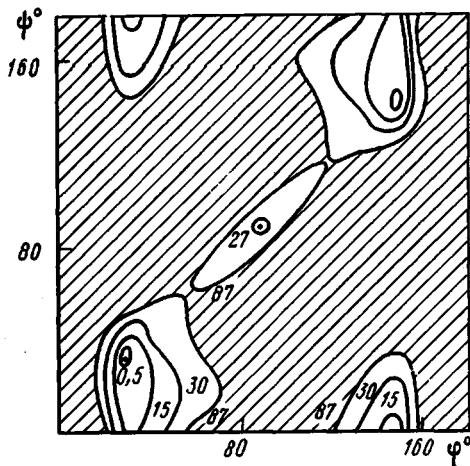


Рис. 2

Рис. 2. Конформационная карта для вращения фрагмента, помещенного в начало координат (угол  $\phi$ ), и синфазного вращения четырех соседей (угол  $\psi$ ). Цифровые значения указаны для расчетов, выполненных с параметрами Дашевского

лимерах, которые облегчают различные типы ориентационных и трансляционных движений элементов цепи, исследовалось движение фрагментов в деформированных (растянутых) ячейках. Рассматривали ячейки (рис. 1) с растяжением вдоль меньшей оси, а также вдоль двух осей на величину  $\lambda$ , изменяющуюся от 1 (отсутствие деформации) до 1,3.

На рис. 2 представлена конформационная карта для движения фрагментов в недеформированной ячейке ( $\lambda=1$ ). Как следует из рисунка, имеются два симметричных, расположенных на одной высоте, минимума энергии взаимодействия  $A$  и  $A'$ , соответствующих равновесным расположениям фрагментов с величинами углов поворота  $\phi=30^\circ$ ,  $\psi=150^\circ$  и  $\phi=150^\circ$ ,  $\psi=30^\circ$  соответственно. Отсчет энергии ведется от значений энергий в минимумах. При углах поворота фрагментов  $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=90^\circ$  имеется третий минимум энергии  $B$ , который находится на 26,0 (при расчетах с параметрами Дашевского) или 37,9 кДж/моль (при расчетах с параметрами Китайгородского) выше минимумов  $A$  и  $A'$ .

Равновесное положение на конформационной карте, соответствующее минимумам  $A$  и  $A'$  энергий взаимодействия для пяти фрагментов, составляющих микродомен со свободными границами, остается таким же, как и для случая фиксированных границ, когда домен находится в блоке полимера. Расположение фрагментов, соответствующее минимуму  $B$  в случае фиксированных границ, оказывается невозможным [1] вследствие больших стерических ограничений, обусловленных взаимодействием четырех фрагментов, составляющих узлы ячейки со следующими соседями.

Переход из  $A$  в  $B$ , а затем из  $B$  в  $A'$  должен быть кооперативным (изменяются  $\phi$  и  $\psi$  одновременно). Он связан с преодолением энергетического барьера высотой 87,5 или 105,5 кДж/моль при расчетах с параметрами Дашевского или Китайгородского соответственно. Наивыгоднейший путь перехода  $A \rightarrow B$  лежит при синфазном вращении четырех боковых и противофазном вращении центрального фрагментов.

Времена перехода через барьер могут быть рассчитаны на основе соотношения

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

где  $\tau_0 \sim (I/K)^{1/2}$ ;  $I$  — момент инерции пиромеллитimidного цикла;  $K$  — его модуль кручения;  $\Delta U$  — высота энергетического барьера;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. Расчет величин  $I$ ,  $K$  проведен по той же схеме, что и в работе [1].

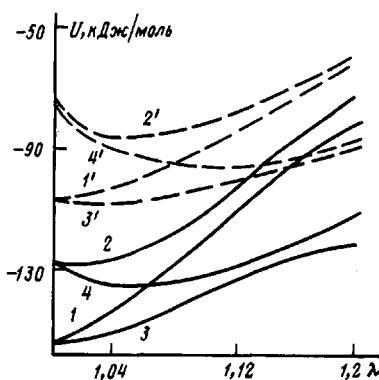


Рис. 3

Рис. 3. Изменение энергии решетки в зависимости от величины двустороннего ( $1, 2, 1', 2'$ ) и одностороннего ( $3, 4, 3', 4'$ ) растяжения ячейки при равновесных положениях фрагментов в минимуме энергии  $A$  ( $1, 3, 1', 3'$ ) и в минимуме  $B$  ( $2, 4, 2', 4'$ ). Кривые  $1-4$  соответствуют расчету с параметрами Дащевского, а  $1'-4'$  — с параметрами Китайгородского

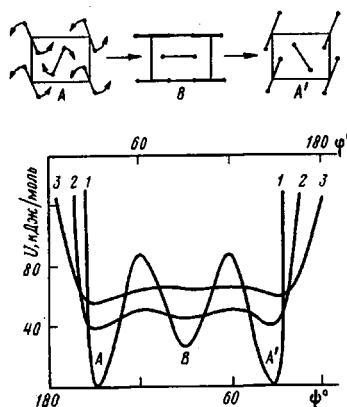


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость энергии выделенной ячейки от угла вращения фрагментов при их согласованном противофазном ( $\Delta\phi = -\Delta\phi$ ) движении. Кривая 1 построена для недеформированной ячейки, кривые 2 и 3 — при двустороннем растяжении в  $\lambda = 1,1$  и  $\lambda = 1,15$  раз

Оценка характерных времен для перехода  $A \rightarrow B$ , согласно формуле (1), дает при 300–500 К значения  $10^{-3}$ – $10^3$  с при расчетах с параметрами Дащевского и  $10^{-2}$ – $10^4$  с при расчетах с параметрами Китайгородского соответственно.

При анализе энергетики движения фрагментов необходим учет затрат на деформацию ячейки, обусловленную тепловыми флуктуациями плотности полимера. Для этого были построены конформационные карты вращения фрагментов в ячейках, подвергнутых двустороннему и одностороннему растяжению вдоль меньшей оси. Эти расчеты позволили сопоставить абсолютные значения энергий ячейки с различной степенью деформации. Из расчета следует, что хотя положения минимумов на конформационных картах изменяются незначительно, абсолютные значения энергии в минимумах изменяются существенно. На рис. 3 показано изменение в ходе деформации энергии ячейки, фрагменты которой находятся в конформациях, отвечающих локальным минимумам энергии  $A$  и  $B$ . Энергетические затраты на двустороннее (кривые  $1, 1'$ ) и одностороннее вдоль меньшей оси (кривые  $3, 3'$ ) растяжение ячейки, фрагменты которой находятся в конформациях, отвечающих минимуму  $A$ , равномерно увеличиваются. Здесь и далее всюду кривые с нештрихованным индексом соответствуют расчету с параметрами Дащевского, а со штрихованным индексом — расчету с параметрами Китайгородского. Имеются отличия характера кривых зависимости энергетических затрат от растяжения для ячеек, фрагменты которых находятся в состояниях  $A$  или  $B$  соответственно (рис. 3). Так, растяжение решетки для конформации фрагментов в состоянии  $B$  первоначально оказывается энергетически выгодным, а затем также наблюдается рост затрат.

Из зависимости энергии ячейки  $U$  от деформации  $\lambda$  можно оценить амплитуду тепловых трансляционных колебаний фрагментов при 300–500 К, полагая что средняя энергия тепловых колебаний имеет порядок  $k_B T = 2,5$ – $4,2$  кДж/моль. Как следует из расчета, эти амплитуды невелики, их абсолютные значения при указанных температурах не превышают 0,01 нм ( $\Delta\lambda = 0,01$ – $0,025$ ).

Как указывалось выше, энергетически наиболее выгодный переход ячейки из состояния  $A$  в  $B$ , а затем из  $B$  в  $A'$  осуществляется посредством согласованного вращения всех пяти фрагментов. При этом, если центральный фрагмент поворачивается на угол  $\Delta\phi$  по часовой стрелке, то четыре

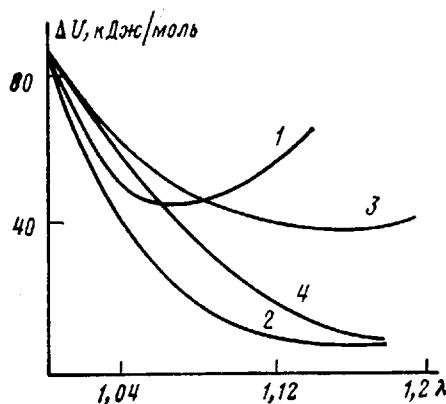


Рис. 5

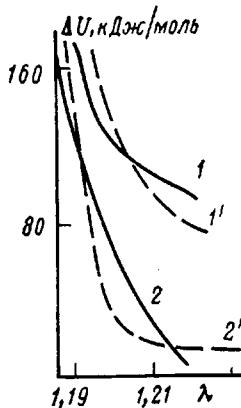


Рис. 6

Рис. 5. Изменение высоты энергетического барьера при конформационном переходе из минимума энергии  $A$  в  $B$  с учетом затрат на растяжение ячейки (1, 3) и без него (2, 4). 1 и 2 — двусосное, а 3 и 4 — одноосное растяжение

Рис. 6. Зависимость минимальных энергетических затрат, необходимых для полного поворота на  $180^\circ$  центрального фрагмента в зависимости от величины двустороннего растяжения ячейки

других фрагментов поворачиваются одновременно на угол  $\Delta\phi$  ( $\Delta\phi = -\Delta\varphi$ ) против часовой стрелки или наоборот. На рис. 4 показана зависимость энергии ячейки от угла поворота фрагментов при указанном вращении. Кривая 1 соответствует случаю недеформированной ячейки ( $\lambda=1$ ), а кривые 2 и 3 — двустороннему растяжению при  $\lambda=1,1$  и  $\lambda=1,15$  соответственно. В ходе растяжения выделенной ячейки высота барьера перехода из положения  $A$  в  $B$  снижается. При  $\lambda > 1,15$  минимум  $B$  вырождается, при этом остается переход из положения  $A$  в  $A'$  с высотой барьера 7 кДж/моль при расчетах с параметрами Дашевского и 5 кДж/моль при расчетах с параметрами Китайгородского.

Рассчитанные с параметрами Дашевского энергетические затраты энергии активации при переходе ячейки из состояния  $A$  в  $B$  в зависимости от величины ее деформации показаны на рис. 5. Кривые 2 и 4 соответствуют изменению только высоты барьера без учета затрат на само растяжение — соответственно двустороннее и одностороннее вдоль меньшей оси. Кривые 1 и 3 соответствуют полным энергетическим затратам на переход  $A \rightarrow B$  в зависимости от величины двусторонней или односторонней деформации ячейки соответственно. Из рис. 5 следует, что с учетом затрат на растяжение величина минимальной энергии активации для перехода из состояния  $A$  в  $B$  составляет 45 кДж/моль (при  $\lambda=1,06-1,07$ ). Величина характерного времени для этого перехода при  $300-500$  К имеет значение  $10^{-7}-10^{-3}$  с. Аналогичный расчет с параметрами Китайгородского приводит к величине полной энергии активации перехода из  $A$  в  $B$  32 кДж/моль (при  $\lambda=1,09-1,10$ ) и характерным временем перехода  $10^{-8}-10^{-4}$  с.

В ячейке с равновесными кристаллографическими параметрами переходы типа  $A \rightarrow B \rightarrow A'$  являются единственными движениями, при которых фрагменты поворачиваются на большие углы. Однако при наличии флюктуаций плотности, приводящих к растяжению ячейки, появляется также возможность движений фрагментов на углы  $180^\circ$ , т. е. полные провороты циклов.

Рассмотрение поворотов циклов на  $180^\circ$  может представлять интерес для сходных с нашей полимерных систем, в которых циклические фрагменты являются асимметричными и содержат полярные боковые группы, а также при наличии низкомолекулярных полярных молекул (например, воды), сорбированных на цикле, или при диффузии малой частицы в полимере, сопровождаемой вращательной подстройкой циклического фрагмента.

На рис. 6 показаны зависимости минимальных энергетических затрат, необходимых для полного поворота на  $180^\circ$  центрального фрагмента с учетом подстраивания соседей (согласованный поворот на  $10-15^\circ$ ) в зависимости от величины двустороннего растяжения ячейки. Кривые 1, 1' соответствуют затратам, включающим в себя как затраты на деформацию ячейки, так и энергию активации перехода через барьер. Кривые 2, 2' соответствуют только изменению высоты барьера. Как видно, поворот центрального фрагмента на  $180^\circ$  становится возможным, начиная с  $\lambda = -1,19-1,20$ . При  $\lambda > 1,23$  энергетические затраты начинают главным образом определяться затратами на растяжение ячейки, а величина барьера снижается до нуля.

Для одностороннего растяжения ячейки вдоль меньшей оси в рассматриваемой области изменений деформации  $\lambda = 1-1,3$  не удается достичь существенного снижения барьера для появления возможности проворота центрального фрагмента на  $180^\circ$ .

Из сравнения расчетов, выполненных с параметрами Дащевского и параметрами Китайгородского, следует, что хотя абсолютные величины энергии взаимодействия в ячейке различаются в полтора раза, значения энергетических затрат на преодоление барьеров, рассчитанные с двумя вариантами параметров, близки.

Как известно, энергии активации наиболее характерных локальных  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксационных переходов в ПИ лежат в областях 40–60 и 100–140 кДж/моль соответственно [7]. Приведем некоторые типы движения пиромеллитимидных циклов энергетические, затраты на которые попадают в указанные интервалы значений энергии активации.

Ответственным за  $\gamma$ -процесс может быть согласованное (рис. 4) движение фрагментов выделенной ячейки со свободными границами из состояния A в B при флуктуациях плотности, приводящих к двусторонним растяжениям  $\lambda \geq 1,06-1,08$  или к односторонним растяжениям меньшей стороны ячейки с  $\lambda \geq 1,1-1,2$ .

За  $\beta$ -процесс могут отвечать повороты на  $180^\circ$  центрального фрагмента в ячейке со свободной границей при флуктуации плотности сопровождаемой растяжением  $\lambda \geq 1,2-1,24$ . Другим примером  $\beta$ -процесса может являться кооперативное движение более крупных областей, например согласованное движение фрагментов в микродомене со свободными границами состоящем из двух ячеек. Энергетические затраты при переходе такого двухъячеичного домена из одного равновесного состояния A ( $\phi=30, \psi=150^\circ$ ) в другое равновесное состояние B ( $\phi=90, \psi=90^\circ$ ) также попадают в интервал значений энергий активации  $\beta$ -процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлович Н. Н., Милевская И. С., Берикетов А. С., Готлиб Ю. Я., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1934.
2. Готлиб Ю. Я., Милевская И. С., Берикетов А. С., Козлович Н. Н., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1928.
3. Козлович Н. Н., Готлиб Ю. Я., Милевская И. С., Берикетов А. С. // Высомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2288.
4. Perchak D., Skolnick I., Yaris R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 121.
5. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974. С. 111.
6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1971. С. 220.
7. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.

**Yu. Ya. Gotlib, N. N. Kozlovich, I. S. Milevskaya**

**CONFORMATIONAL CALCULATION OF ROTATIONAL  
AND VIBRATIONAL MOTIONS OF PYROMELLITIMIDE CYCLES  
OF POLY-*p*-PHENYLENE PYROMELLITIMIDE.  
MICRODOMAIN WITH FREE BOUNDARIES**

**S u m m a r y**

The charge pattern for the motion of pyromellitimide cycles in the crystalline cell having free boundaries has been calculated in atom-atomar approximation for PI on the basis of pyromellitic dianhydride and *p*-phenylenediamine. The values of energetic barriers of internal rotation and of the amplitude of heat vibrations of pyromellitimide cycles have been calculated taking into account the changes of the cell size related with local fluctuations of density in a polymer. The types of fragments motions are proposed which can be manifested in local  $\gamma$ - and  $\beta$ -relaxational processes in PI.