

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигоэфиров. М., 1978. 295 с.
2. Якушин В. А., Жмудь Н. П., Стирна У. К., Тукумс П. С. // Механика композит. материалов. 1986. № 1. С. 171.
3. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М., 1980. 503 с.
4. Renz R. Zum zügigen und züklichen vervormungsverhalten polymerer Hartschaumstoffe. Stuttgart, 1977. 139 s.
5. Schneider M. C. // Plaste und Kautschuk. 1978. № 9. S. 516.
6. Стирна У. К., Тукумс П. С., Гоба Дз. Н. Севастьянова И. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 445.
7. Максимов А. В., Кузьмин В. П., Перепечко И. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2012.
8. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
9. Перепечко И. И., Нижегородов В. В., Натрусов В. И., Кондратьева Е. Л. // Механика композит. материалов. 1986. № 5. С. 776.
10. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
11. Перепечко И. И., Кузьмин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 930.

Московский автомеханический институт

Поступила в редакцию
08.12.89

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Козлович, Г. А. Давыдов,
И. С. Милевская, Н. В. Лукашева, А. С. Берикетов

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ФЕНИЛЕНОВЫХ ЦИКЛОВ В ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

Исследовано влияние искажений кристаллической решетки, обусловленных локальными флуктуациями плотности, вблизи точечного дефекта (вакансии) на внутреннее вращение и крутильные колебания фениленовых циклов в полиимиде на основе диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Расчет проведен в атом-атомном приближении. Рассчитаны значения барьеров внутреннего вращения и амплитуд тепловых колебаний фениленовых циклов для рассмотренного типа дефектных участков полимера.

В работе [1] были рассмотрены возможные крутильноколебательные движения циклических фрагментов в регулярных кристаллических областях полиимида ПМ на основе диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Изучены одиночные и кооперативные движения пиромеллитимидных (П) и фениленовых (Ф) циклов в твердом полимере. Сильные межмолекулярные взаимодействия приводят к тому, что в бездефектных кристаллических областях вращение циклических фрагментов сильно заторможено. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К не превышают 4° для П- и 8° для Ф-циклов. Повороты на большие углы оказываются невозможными. Наряду с изучением вращения П- и Ф-циклов в идеальной бездефектной кристаллической решетке, проводили анализ условий вращения фрагментов в дефектных областях.

Было исследовано влияние на молекулярную подвижность циклов как континуальных дефектов — локальных искажений регулярной кристал-

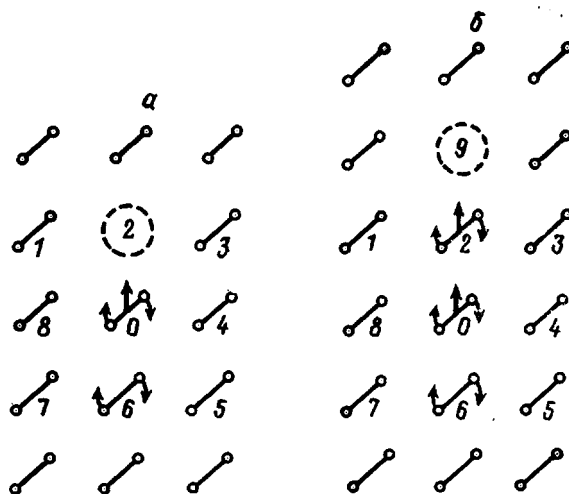


Рис. 1. Поперечный разрез выделенной дефектной области кристаллической решетки полиимида ПМ. Штриховой окружностью показаны узлы, в которых отсутствует фрагмент

лической решетки, обусловленных мелкомасштабными флуктуациями плотности, так и дискретных (точечных) дефектов — нарушений регулярности упаковки цепей в кристаллической решетке, т. е. наличие пустых узлов (вакансий). Наличие одних лишь непрерывных дефектов (флуктуаций плотности) хотя и увеличивает амплитуды колебаний, но еще не обеспечивает возможности поворотов на большие углы и проворотов на 180° . Наличие одной вакансии вблизи выделенного фрагмента при сохранении положений оставшихся соседей также не приводит к заметному облегчению его вращения. Для появления возможности проворота на углы 180° необходимо значительное «разрыхление» структуры, должны отсутствовать по крайней мере ближайшие фрагменты с двух сторон от выделенного цикла [1]. В связи с этим возникает вопрос о характере и энергетике движений фрагментов при одновременном наличии непрерывных и дискретных дефектов, т. е. при наличии флуктуаций плотности (малых искажений решетки) на участках, имеющих дискретные дефекты.

Цель настоящей работы — исследование влияния искажений кристаллической решетки вблизи точечного дефекта на внутреннее вращение и крутильные колебания наиболее мелкой кинетической единицы — Ф-цикла.

Расчеты в атом-атомном приближении проводили по методу, изложенному в работе [1]. Рассматривали домен, состоящий из нескольких слоев Ф- и П-циклов, в который вводили точечные дефекты в виде вакансий, обусловленных отсутствием соседних цепей (фрагмента 2 или 9 на рис. 1, а или б). Строили конформационные карты для вращения пары фрагментов (0 и 6), характеризуемых углами ψ и φ . При этом отсутствовал соседний фрагмент 2, а все остальные фрагменты оставались фиксированными в равновесном положении на решетке (рис. 1, а). Строили также конформационные карты для одновременного движения трех фрагментов при отсутствии фрагмента 9. При этом изучалось независимое движение фрагмента 0 (угол ψ) и синфазный поворот двух ближайших соседних фрагментов 2 и 6 (угол φ) при фиксированных остальных. Рассматривали два простейших типа деформации кристаллической решетки вблизи точечного дефекта. В случае вакансии в узле 2 фрагмент 0 смещали вдоль кристаллографической оси b в сторону вакансии. При этом расстояние между фрагментами 0 и 6 увеличивалось в λ раз. Другой, более сложный вид деформации, осуществляли при рассмотрении вакансии в узле 9. В сто-

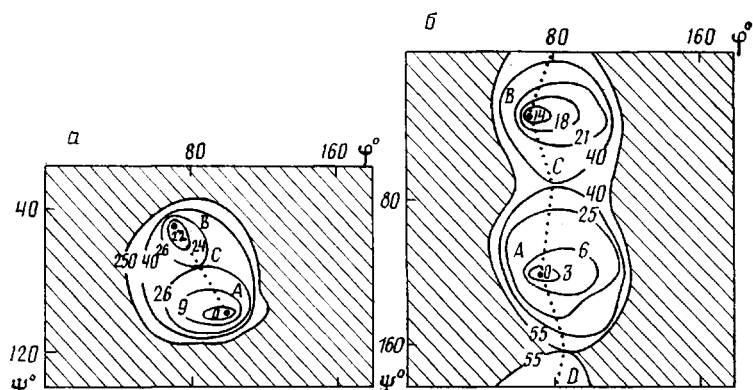


Рис. 2. Конформационные карты для вращения фениленового цикла 0 (угол ψ) и цикла 6 (угол ϕ) для недеформированной (а) и подвергнутой деформации с $\lambda=1,24$ (б) кристаллической решетки, в которой отсутствует фрагмент 2. Пунктирной линией показан оптимальный по энергии путь движения по карте в ходе вращения фрагментов

рону вакансии смещали фрагменты 0 и 2. Расстояние между фрагментами 6 — 0 и 0 — 2 изменяли в λ раз, т. е. в 2λ раз между 6 и 2. В каждом случае величину λ изменяли от единицы (отсутствие деформации) до значений, при которых появляется возможность проворота на 180° фрагмента 0.

На рис. 2 в качестве примера приведены конформационные карты для вращения фрагментов 0 и 6 для недеформированной решетки и для решетки при деформации $\lambda=1,24$. Анализ этих карт и им подобных при других значениях деформаций решетки позволяет получать разрезы потенциального рельефа по координате реакции.

На рис. 3 показана зависимость энергии от угла поворота Ф-цикла 0 для недеформированной (кривая 1) и подвергнутой деформации дефектной кристаллической решетки (вакансия в узле 2). Как видно, кроме основного минимума А в области углов $\psi \sim 100-120^\circ$ имеется еще один локальный минимум В, положение и глубина которого меняется в зависимости от величины деформации λ . Разница энергий основного А и локального минимума В ΔU в ходе деформации изменяется от 22 ($\lambda=1$) до 14 кДж/моль ($\lambda=1,24$). Таким образом, равновесная населенность второго минимума В, а следовательно и интенсивность процесса перехода $A \rightarrow B$, сильно зависит от растяжения. Эта зависимость может быть оценена фактором $\exp(-\Delta U/k_B T)$, который при растяжениях ($1 \leq \lambda \leq 1,24$) изменяется при 300 К от $1,47 \cdot 10^{-4}$ до значения $36,2 \cdot 10^{-4}$.

Высота барьера С для перехода из минимума А и В при растяжении увеличивается от 26 до 40 кДж/моль. При деформациях с $\lambda > 1,16$ появляется возможность проворота Ф-цикла на 180° с высотой энергетического барьера D менее 150 кДж/моль. По мере роста λ высота барьера D уменьшается и при $\lambda = 1,24$ снижается до 55 кДж/моль.

Оптимальный по энергиям переход $A \rightarrow B$ происходит сложным образом (рис. 2, а и 2, б, пунктирная линия). Как следует из конформационных карт, для недеформированной решетки ($\lambda=1$) фрагменты 0 и 6 поворачиваются синфазно от 100 до 70° (рис. 2, а). В случае деформированной решетки ($\lambda=1,24$) положение минимумов энергии А и В на потенциальной карте по сравнению с недеформированной несколько смещено. Величины углов поворота фрагментов 0 и 6 при этом имеют значения $\psi=120^\circ$; $\phi=75^\circ$ для минимума А и $\psi=30^\circ$; $\phi=70^\circ$ для минимума В соответственно. В ходе перехода из минимума А в В через барьер С, а затем далее из В в А через барьер D фрагмент 0 совершает проворот на $\Delta\psi=180^\circ$. При этом фрагмент 6 совершает повороты на небольшие углы $\Delta\phi$, равные 5° при

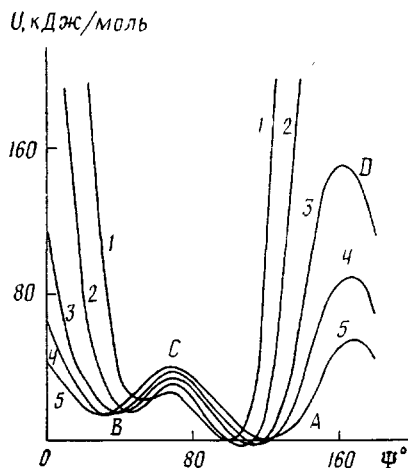


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии дефектной решетки (вакансия в узле 2) от угла поворота фрагмента 0 вдоль оптимального пути перехода для недеформированной решетки (1) и при растяжениях с $\lambda=1,08$ (2); 1,16 (3); 1,20 (4) и 1,24 (5)

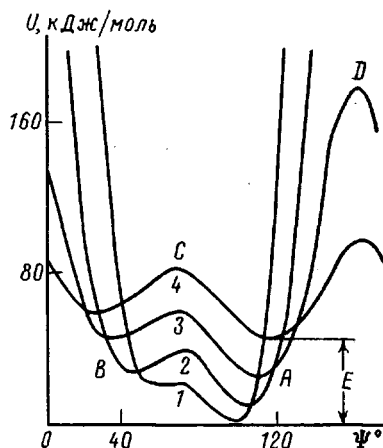


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость энергии дефектной решетки (вакансия в узле 9) от угла поворота фрагмента 0 вдоль оптимального пути перехода для недеформированной решетки (1) и при растяжениях с $\lambda=1,08$ (2); 1,16 (3) и 1,24 (4)

переходе через барьер C и 15° при переходе через барьер D (рис. 2, б).

Из расчетов следует, что затраты на деформацию решетки в рассматриваемом промежутке ($1 \leq \lambda \leq 1,24$) не превышают энергий тепловых флуктуаций $k_B T$, т. е. менее 4 кДж/моль при комнатной температуре (k_B — постоянная Больцмана, T — температура). Амплитуды тепловых крутильных колебаний при 300–500 К относительно равновесного положения, отвечающие затратам энергии $k_B T$, в ходе деформации увеличиваются с 8 до 15° .

Характер кривых зависимости энергии от угла поворота выделенного Ф-цикла (фрагмент 0) не меняется и в случае более сложного типа дефектности решетки (рис. 4), когда вакантен узел 9, а фрагменты 0 и 2 в ходе растяжения решетки смещаются в сторону вакансии. На оптимальном пути вращения цикла, как и раньше, возникает два минимума энергии A и B, разделенных барьерами C и D. Высота барьера C увеличивается от 23 до 40 кДж/моль при изменении λ от 1 до 1,24. При $\lambda=1$ барьер D весьма высок, и переход через него невозможен вплоть до $\lambda=1,16$. По мере роста λ высота барьера снижается и при $\lambda=1,26$ становится равной 50 кДж/моль, что сравнимо с затратами на растяжение 49 кДж/моль и лишь немного превышает высоту барьера внутримолекулярного вращения 39 кДж/моль.

Энергия решетки в минимуме A, т. е. минимальные затраты на деформацию плавно растут и при $\lambda \geq 1,20$ становятся сравнимы с высотой внутримолекулярного барьера. Величина угла поворота цикла при переходе из минимума A в B изменяется от 40 до 70° при росте λ от 1 до 1,24.

Полная энергия активации для вращения цикла включает в себя энергию образования флуктуации плотности при деформации ячейки (например, E для кривой 4 на рис. 4), а также затраты на преодоление барьера C или D.

Полезно сопоставление полученных таким образом величин полных энергетических затрат при различных деформациях λ , требуемых для осуществления вращательных движений Ф-циклов со значениями энергий активации наиболее характерных локальных γ и β релаксационных переходов, которые, как видно из опыта, для ПМ лежат в областях 40 – 60 и 100 – 140 кДж/моль [2] соответственно.

Из проведенных расчетов следует, что за γ -процесс могут отвечать коллективные движения двух или трех фрагментов с поворотами на сравнительно малые углы. Например, в дефектной области с одной вакансией это поворот двух Ф-циклов при деформациях $\lambda \geq 1,24$ в решетке, приведенной на рис. 1, а или поворот трех циклов в решетке, приведенной на рис. 2, б, при деформациях $\lambda \geq 1,08$, при переходе через барьер С из состояния А в В. За β -процесс могут отвечать совместные движения Ф-циклов (переход через барьер D) с поворотом на 180° фрагмента 0 в рассмотренных дефектных областях при достаточно больших флуктуациях плотности с $\lambda \geq 1,18$.

Из анализа результатов, полученных в данной работе и в работе [1], на основе двухмерных конформационных карт следует, что повороты Ф-циклов на большие углы и повороты на 180° возможны лишь в дефектной кристаллической решетке полимера за счет коллективных движений двух, трех и более соседних циклических фрагментов в слое. Движение П-циклов еще более сложно и для их вращения необходимо более значительное «разрыхление», чем для Ф-циклов.

Есть основания ожидать [3], что коллективный в слое характер движения циклических фрагментов будет наблюдаться и в других полимерных системах со слоевой упаковкой цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Н. Н., Берикетов А. С., Давыдов Г. А., Лукашева Н. В., Милевская И. С., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
3. Козлов Н. Н., Берикетов А. С., Милевская И. С., Готлиб Ю. Я. // Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. конф. «Совершенствование экспериментальных методов исследования физических процессов». Л., 1989. С. 59.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
08.12.89

ОКТЕ «МАРС» при Кабардино-Балкарском государственном университете

УДК 541.64:547(254.6+315.2)

© 1990 г. Т. Б. Высоцкая, Т. А. Корнилова, В. П. Шмагин

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ ДИАМИЛМАГНИЙ — *трет*-БУТОКСИД ЛИТИЯ

Изучена полимеризация изопрена в присутствии иницирующей системы диамилмагний — *трет*-бутоксид лития. Показано значительное ускорение полимеризации по сравнению с полимеризацией на диамилмагнии. «Литиевая» структура полученных полимеров и экстремальный характер изменения микроструктуры с изменением состава инициатора указывают на участие в процессе полимеризации LiMg-органических комплексов, стереоспецифичность которых зависит от отношения Li : Mg.

Магнийорганические соединения — чрезвычайно малоактивные инициаторы анионной полимеризации диенов. Исследование полимеризации бутадиена, иницированной бутиллитием в присутствии дибутилмагния, показало участие дибутилмагния в процессе полимеризации, вероятнее всего через образование комплекса $R_2Mg-RLi$ [1]. Патентная информация содержит сведения о возможности использования диалкилмагния как инициатора полимеризации в сочетании с соединениями щелочных металлов, такими как алкоксиды, меркаптиты, ацетилениды, которые сами по себе, в отличие от алкиллития, полимеризацию диенов не иницируют [2–4].