

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГИБКОСТИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1**О.И. Романко¹

olrom49@yandex.ru

Г.Ю. Ломакина^{1,2}

lomakina0506@gmail.com

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация**Аннотация**

Методом инкрементов проведен расчет термодинамических характеристик (сегмента Куна как параметра гибкости и степени упаковки) поли-4-метилпентена-1. Для расчетов составлены уравнения с учетом каждого атома повторяющегося звена полимера и реализуемых в макромолекуле типов связи. Полученные значения позволили отнести поли-4-метилпентен-1 к гибкоцепному ряду полимеров с высокой степенью свободного объема. Рассмотрены возможные модели структурных превращений полимера при изменении температуры в диапазоне значений 293...773 К. Сопоставления модельных представлений с экспериментально исследованными структурными превращениями объясняют широкий спектр экспериментально выявленных релаксационных и фазовых переходов

Ключевые слова

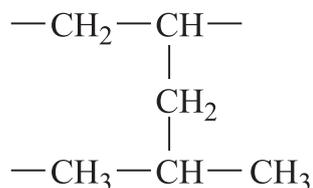
Инкремент, макромолекула, полимеры, гибкоцепные полимеры, сегмент Куна

Поступила 19.12.2017

© Автор(ы), 2019

Введение. Результаты анализа современной литературы показали, что существуют известные достаточно давно, но представляющие интерес и в настоящее время полимеры [1, 2], например так называемый мембранный полимер — поли-4-метил-пентен-1 (ПМП), который применяется, в частности, для волоконной фильтрации жидкостей и газов и обогащения воздуха кислородом [3, 4], в оптоволоконной промышленности (для технологии оптических волноводов) [5] и для создания сканирующей приставки оптического терагерцового микроскопа [6]. Формула мономерного звена ПМП приведена ниже.

В зависимости от регулярности макромолекулярной цепи изотактический неполярный ПМП может набухать и растворяться только при нагреве в ароматических и хлорированных углеводородах, атактический



ПМП — только в кипящем циклогексане или простом эфире [7, 8]. В связи с этим затруднено экспериментальное определение сегмента Куна (параметра гибкости), величина которого является равновесной и реализуется в очень разбавленных растворах, когда цепи полимера удалены друг от друга. Гибкость макромолекулы является тем фундаментальным свойством, которое определяет динамику структурообразования полимерной системы.

Цель работы — теоретический расчет коэффициента упаковки и термодинамической гибкости макромолекул ПМП. Задача проведения расчетов заключается в анализе проведенных экспериментальных исследований [9] с моделированием возможных структурных превращений макромолекул ПМП при изменении температуры. Структурный фактор обусловлен особенностями технологии получения материала, например, при переводе его в вязкотекучее состояние растворением или плавлением и последующим отверждением изделия во внешнем силовом поле. Технологические процессы синтеза, переработки и применения ПМП никогда не реализуются как равновесные, именно поэтому достаточно строгое описание таких процессов может быть осуществлено при сопоставлении роли гибкости макромолекул и динамики структурообразования в полимерных системах.

Комплекс потребительских свойств полимерного материала обусловлен тем уровнем структурообразования, который достигается формируемой системой к моменту принудительного прекращения конкретного процесса (например, пленкообразование или формование волокон). В технологической практике большинство процессов прекращается на стадии, когда, с одной стороны, достигается некоторый компромисс между приемлемыми качественными и количественными характеристиками полимерного субстрата, а с другой — технико-экономическими показателями.

Статистический сегмент (или сегмент Куна) моделирует определенный участок реальной цепи, тогда макромолекула может быть представлена эквивалентной цепью, состоящей из гипотетических свободно сочлененных сегментов, способных ориентироваться в пространстве независимо друг от друга. Сегмент Куна может быть выражен либо его

длиной, либо числом мономерных звеньев S , соответствующих длине сегмента. Чем больше звеньев S , тем более жесткой является полимерная цепь (табл. 1).

Таблица 1

Значения показателя гибкости макромолекул некоторых полимеров

Полимер	Формула звена	S , нм	Конформация, гибкость
Полиэтилен	$[-CH_2 - CH_2-]_n$	2,08	Статистический клубок, гибкоцепной полимер
Этилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}-(OC_2H_5)_x]_n$	20	Статистический клубок, полужесткоцепной полимер
Поли- <i>n</i> -бензамид	$[-NH-C_6H_5-CO-]_n$	210	Коленчатый вал, жесткоцепной

Расчет коэффициента упаковки и параметра гибкости проводился методом инкрементов. Выбирается повторяющееся звено полимера, где каждый атом окружается сферой, равной его вандерваальсовому радиусу, значения которого взяты из рентгеноструктурных данных [10]. Так, в случае углеводов (рис. 1) инкремент углерода можно определить как ту часть объема усеченной сферы, которая остается после пересечения сферы радиусом R_1 сферой радиусом R_2 (рис. 1, а), расположенной на расстоянии l_i химической связи С – Н (рис. 1, б).

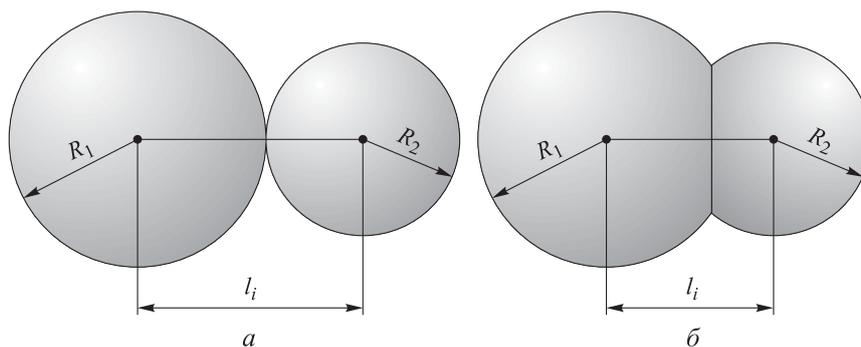


Рис. 1. Пересечение объемов условных атомов С и Н в молекуле CH_4

После анализа структурной формулы выделены фрагменты звена ПМП для определения величин $\sum_i \Delta V_i$, из которых составлены и решены уравнения с использованием известных для определенных видов атомов

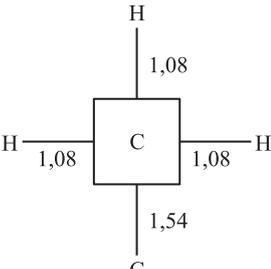
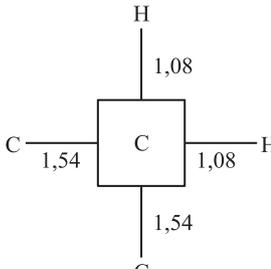
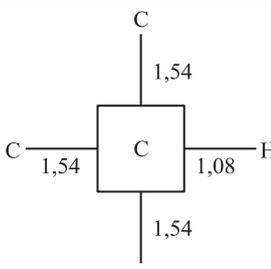
(С, Н) и реализуемых в макромолекуле типов связи (алифатические С – С и С – Н) [10, 11]. Инкременты объемов рассчитывали по формуле

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^3 (3R - h_i),$$

где R — радиус рассматриваемого атома; h_i — высота сегмента, отсекаемого другим атомом, $h_i = R - \left(R^2 + d_i^2 - R_i^2 \right) / (2d_i)$ (d_i — длина связи между двумя атомами; R_i — радиус соседнего рассматриваемого атома). Значения вандерваальсовых объемов ΔV_i , соответствующие группам атомов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения вандерваальсовых объемов фрагментов звена ПМП

Группа атомов	Типы связей	Длина связей $d_i, \text{Å}$	$\Delta V_i, \text{Å}^3$
	<p>Одна алифатическая связь С – С</p> <p>Три связи С – Н</p>	<p>1,39</p> <p>1,08</p>	17,2
	<p>Две алифатические связи С – С</p> <p>Две связи С – Н</p>	<p>1,39</p> <p>1,08</p>	13,1
	<p>Три алифатические связи С – С</p> <p>Одна связь С – Н</p>	<p>1,39</p> <p>1,08</p>	9,0

С учетом данных всех атомов рассчитаны инкременты повторяющегося звена ПМП по формуле

$$2\Delta V_{C,1} + 2V_{C,3} + 2\Delta V_{C,2} + 12\Delta V_{H,1},$$

что позволило вычислить коэффициент упаковки

$$K = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/d}.$$

Здесь N_A — число Авогадро; $\sum_i \Delta V_i$ — собственный (вандерваальсов) объем звена полимера; M — молярная масса повторяющегося звена; d — плотность полимера. Коэффициент упаковки макромолекул полимера 0,574 (0,598, см. [10]), что позволяет оценить структуру ПМП как аморфно-кристаллическую. Такой коэффициент упаковки предполагает достаточно большой свободный объем, в этом объеме боковые заместители способны не только разрыхлять упаковку макромолекул, которые в кристаллитах не могут уложиться плотно, но и в результате флуктуаций звеньев и сегментов позволять им произвольно укладываться в процессе получения материалов.

С учетом того, что энергетические характеристики атомов физически более обоснованно подчиняются принципу аддитивности, для расчета параметра гибкости S использовали введенное в работах [11, 12] понятие эффективной мольной энергии когезии сегментов $\sum_i \Delta E_i^*$. Значения инкрементов мольной энергии когезии сегментов ПМП, кДж/моль, приведены ниже:

С основной цепи ΔE_{C-}^S	-17,47
С боковой цепи ΔE_{Cl}^S	21,11
Н боковой и основной цепи ΔE_H^S	0,02

Оценка параметра термодинамической гибкости S макромолекулы ПМП проведена по известным мольным инкрементам $\sum_i \Delta E_i^*$ и групповым вкладом ΔE_i^S с использованием формулы

$$S = \frac{\sum_i \Delta E_i^S}{\sum_i \Delta E_i^*}.$$

Получены следующие значения:

$$\sum_i \Delta E_i^* = 6\Delta E_C^* + 12\Delta E_H^* = 16,22 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^S = 2\Delta E_{C-}^S + 12 \Delta E_H^S + 4\Delta E_{C|}^S = 150,93 \text{ кДж/моль.}$$

Затем рассчитали значение $S = 9,3$, что позволило отнести ПМП к гибкоцепному ряду.

Макромолекулу ПМП можно охарактеризовать как множество отдельных звеньев, не только связанных между собой химическими связями, но и взаимодействующих с соседними макромолекулами. Совокупность необходимых и достаточных для формирования структурных отношений между звеньями ПМП может быть представлена моделями с помощью 3D-оптимизации макромолекулярной структуры полимера в программе *ChemSketch*.

Влияние температуры на структуру и свойства ПМП исследовано экспериментально методами термического анализа и свободных крутильных колебаний [9]. У гибкоцепного ПМП могут реализовываться разного рода упорядочения его структуры. Формирование надмолекулярных структур начинается в расплаве полимера, где возникают временные флуктуационные образования с ближним порядком в расположении спиралевидных цепей в складчатой конформации (рис. 2, а).

Вследствие наличия в цепи двух метильных групп, расположенных под разными углами к связи С – С и имеющих разные потенциальные барьеры вращения, ПМП может иметь разный набор упорядоченностей. Звенья, сегменты и фрагменты цепей могут различно укладываться как в аморфной, так и в кристаллической части при стремлении к минимуму энергии и ввиду наличия значительного свободного объема. В кристаллитах наблюдается дальний порядок в расположении как макромолекул, так и звеньев, поэтому в зависимости от условий кристаллизации возможно проявление полиморфизма, что было отмечено в работе [9].

При нагреве вся богатая иерархия порядка не разрушается одновременно, в единой температурной точке с образованием полностью «бесструктурного» расплава. Происходящее поступенчатое «выплавление» тех или

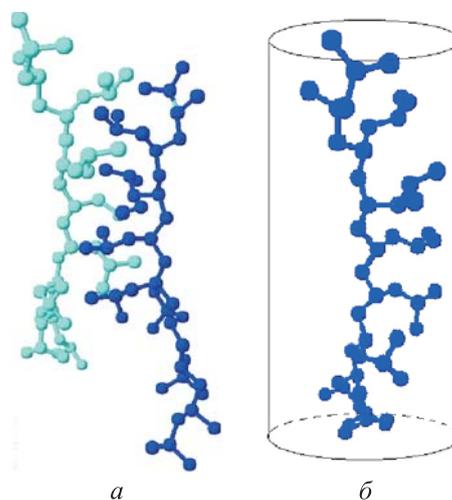


Рис. 2. Модели складчатой конформации спиралей 7_2 ПМП (а) и цилиндрикоподобные структуры (б)

инных степеней свободы при нагреве системы означает многостадийный процесс разупорядочения приблизительно при температуре, °С: 70; 190; 240; 280. Каждая стадия отделена от другой фазовым переходом первого рода. В этих интервалах фрагменты ПМП самопроизвольно организуются, формируя различные типы структур в соответствии с возможностью укладки с учетом своего молекулярного строения. При затвердевании ПМП может укладываться в кристаллической части в виде сферолитов, в аморфной части он может состоять из цилиндроподобных структур (рис. 2, б) диаметром 2,1...2,2 нм, содержащих параллельно уложенные плотноупакованные спирали (см. рис. 2, а) [4]. При кристаллизации возникают дополнительные энергетические осложнения, обусловленные взаимодействием разнонаправленных боковых СН₃-групп, оказывающихся очень близко друг к другу.

Макромолекула ПМП не имеет типичных мезогенных групп, и полимер не должен быть склонен к проявлению фазового превращения после плавления. Проявление мезоморфизма, обнаруженное при исследовании пленок и волокон методами термического анализа, возможно, является следствием жидкокристаллического анти-кондис-мезофазного [13] состояния. Этому состоянию свойственен дальний порядок в направлении вдоль цепей, что проявляется в тепловых эффектах при исследовании, например, волокна. В плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы ПМП, такой порядок отсутствует, есть лишь ориентационная упорядоченность, когда четко проявляется фазовый переход в расплаве полимера, что связано с параллелизацией макромолекулы полимера и сохранением определенной жесткости цепи ПМП. В ориентированной системе, например, в ПМП-волокнах, в которых кристаллиты, возможно, состоят из макромолекул указанной спиральной 7₂-формы [4], встраивание спиралей друг в друга сохраняет микрокристаллы при плавлении.

Заключение. Предложенные модели структурных превращений ПМП с учетом рассчитанных значений параметров термодинамической гибкости и плотности упаковки демонстрируют, что для гибкоцепного ПМП, макромолекула которого не содержит мезогенных фрагментов, вероятно гипотеза о многоступенчатом характере перехода кристалл–расплав. Гипотеза о существовании сначала конформационного, а затем позиционного плавления была высказана давно [14] и к настоящему времени обоснована в работах [15, 16]. Трудность экспериментального обнаружения некоторых стадий процесса для большинства гибкоцепных полимеров связана с близостью точек этих типов плавления по температурной шкале. С помощью термодинамических и методических «приемов» удалось экспериментально «раздвинуть» температурный интервал существования этих превращений:

20...300 °С. Значения сегментов макромолекулы ПМП и коэффициента упаковки позволили предложить модель структурных превращений релаксационных и фазовых перестроек термопластичного полимера в широком диапазоне значений температуры (стеклование, частичное плавление, полное разупорядочение).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов. М., Химия, 1973.
- [2] Айноу Т. Вездесущий пластик. *Сети и системы связи*, 2001, № 1, с. 42–45.
- [3] Тепляков В.В. Полимерные газоразделительные мембраны с «инвертируемой» селективностью. *Рос. хим. ж.* 2005, т. 49, № 2, с. 41–48.
- [4] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М., Наука, МАИК Наука/Интерпериодика, 2002.
- [5] Поллер Б.В., Клементьев В.М., Бритвин А.В. и др. Характеристика моделей терагерцовых полимерных фотонно-кристаллических волноводов и нанокompозитных жидкокристаллических преобразователей лазерных и тепловых излучений. *Интерэкспо ГЕО-Сибирь*, 2010, т. 5, № 2, с. 59–62.
- [6] Верхогляд А.Г., Герасимов В.В., Завьялова М.А. и др. Ближнепольная сканирующая приставка для терагерцового микроскопа с блоком нарушенного полного внутреннего отражения. *Интерэкспо ГЕО-Сибирь*, 2014, т. 5, № 1, с. 49–54.
- [7] Уайт Д.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М., Химия, 2006.
- [8] Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., Мир, 1984.
- [9] Романко О.И. Исследование фазовых переходов и термодинамических характеристик поли-4-метилпентена-1. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2014, № 3, с. 121–130.
- [10] Askadskii A.A. Computational materials science of polymers. Cambridge International Science Publ., 2003.
- [11] Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А. и др. Об оценке плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 1004–1013.
- [12] Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперин Е.Г. и др. О возможности оценки термодинамической гибкости макромолекул по энергии когезии их сегментов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 1985, т. 27, № 1, с. 24–29.
- [13] Антипов Е.Е. Особенности структуры мезофазных полимеров элементо-органического строения. Дис. канд. хим. наук. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2009.
- [14] Антипов Е.М. Конформационно-разупорядоченные полимерные мезофазы. Дис. ... д-ра хим. наук. М., ИНХС РАН, 1990.

[15] Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М., Научный мир, 2009.

[16] Харьковская Е.М., Менделеев Д.И., Аулов В.А. и др. Нанокompозитные и высококомодульные волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и силикатов. Получение, строение, свойства. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2014, т. 56, № 1, с. 78–89.

Романко Ольга Ильинична — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Ломакина Галина Юрьевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1), старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Романко О.И., Ломакина Г.Ю. Расчет параметров гибкости и моделирование структуры поли-4-метилпентена-1. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 1, с. 96–106. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-96-106

**COMPUTING FLEXIBILITY PARAMETERS AND MODELLING
THE STRUCTURE OF POLY(4-METHYLPENTENE-1)**

O.I. Romanko¹

olrom49@yandex.ru

G.Yu. Lomakina^{1,2}

lomakina0506@gmail.com

¹ **Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

² **Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation**

Abstract

We used the method of increments to compute thermodynamic characteristics of poly(4-methylpentene-1), specifically the Kuhn segment as a parameter of flexibility and packing density. In order to carry out the computations, we composed equations that take into account every atom in the repeat unit and the chemical bond types found in the macromolecule. The values obtained made it possible to classify poly(4-methylpentene-1) as a flexible polymer featuring high free volume. We consider possible structural transformation models for the polymer when the temperature varies in

Keywords

Increment, macromolecule, polymers, flexible polymers, Kuhn segment

the 293...773 K range. Comparing model representations to structural transformations investigated experimentally explains a wide scope of experimentally detected relaxation and phase transitions

Received 19.12.2017

© Author(s), 2019

REFERENCES

- [1] Andrianova G.P. Fiziko-khimiya poliolefinov [Physical chemistry of polyolefins]. Moscow, Khimiya Publ., 1973.
- [2] Aynou T. Ubiquitous plastic. *Seti i sistemy svyazi*, 2001, no. 1, pp. 42–45 (in Russ.).
- [3] Teplyakov V.V. Polymeric gas separation membranes with invertible selectivity. *Ros. khim. zh.*, 2005, vol. 49, no. 2, pp. 41–48 (in Russ.).
- [4] Plate N.A., Slivinskiy E.V. Osnovy khimii i tekhnologii monomerov [Fundamentals of chemistry and technology of monomers]. Moscow, Nauka Publ., MAIK Nauka/Interperiodika Publ., 2002.
- [5] Poller B.V., Klement'yev V.M., Britvin A.V., et al. Characteristics of models of terahertz polymer photonic crystal waveguides and liquid crystal nanocomposite converters of laser and thermal radiations. *Interespo GEO-Sibir'* [Interexpo GEO-Siberia], 2010, vol. 5, no. 2, pp. 59–62 (in Russ.).
- [6] Verkhoglyad A.G., Gerasimov V.V., Zav'yalova M.A., et al. Near-field scanning attachment for terahertz microscope with a block of frustrated total internal reflection. *Interespo GEO-Sibir'* [Interexpo GEO-Siberia], 2014, vol. 5, no. 1, pp. 49–54 (in Russ.).
- [7] White J.L., Choi D.D. Polyolefins. Processing, structure development, and properties. Carl Hanser Verlag, 2004.
- [8] Buhler K.U. Spezialplaste. Akademie-Verlag, 1978.
- [9] Romanko O.I. Study of phase transitions and thermodynamic characteristics of poly-4-methylpentene-1. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2014, no. 3, pp. 121–130 (in Russ.).
- [10] Askadskii A.A. Computational materials science of polymers. Cambridge International Science Publ., 2003.
- [11] Askadskii A.A., Kolmakova L.K., Tager A.A., et al. On energy density assessment of low molecular weight liquids and polymers cohesion. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, 1977, vol. 19, no. 5, pp. 1004–1013 (in Russ.).
- [12] Pritykin L.M., Askadskii A.A., Gal'perin E.G., et al. On the possibility of estimation of macromolecules thermodynamic flexibility by cohesion energies of their segments. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, 1985, vol. 27, no. 1, pp. 24–29 (in Russ.).
- [13] Antipov E.E. Osobennosti struktury mezofaznykh polimerov elementoorganicheskogo stroeniya. Dis. kand. khim. nauk [Features of the structure of meso-phase polymers of organoelement structure. Cand. Chem. Sc. Dis.]. Moscow, NIFKhI im. L.Ya. Karpova Publ., 2009 (in Russ.).

[14] Antipov E.M. Konformatsionno-razuporyadochennyye polimernyye mezofazy. Dis. d-ra khim. nauk [Conformation-disordered polymeric mesophase. Dr. Chem. Sc. Dis.]. Moscow, TIPS RAS Publ., 1990 (in Russ.).

[15] Askadskii A.A., Khokhlov A.R. Vvedenie v fiziko-khimiyyu polimerov [Introduction to polymer physics-chemistry]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2009.

[16] Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Aulov V.A., et al. Nanocomposites and high-modulus fibers based on ultrahigh-molecular-weight polyethylene and silicates: synthesis, structure, and properties. *Polym. Sci. Ser. A*, 2014, vol. 56, iss. 1, pp. 72–82.

DOI: 10.1134/S0965545X14010052

Romanko O.I. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Lomakina G.Yu. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Senior Research Fellow, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (Leninskie Gory ul. 1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Romanko O.I., Lomakina G.Yu. Computing Flexibility Parameters and Modelling the Structure of Poly(4-methylpentene-1). *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 1, pp. 96–106 (in Russ.).

DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-96-106

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
press@bmstu.ru
<http://baumanpress.ru>

Подписано в печать 29.01.2019
Формат 70 × 108/16
Усл.-печ. л. 9,5

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
baumanprint@gmail.com