

**ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**XVII. КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
И ПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ**

Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Е. А. Соколова

Введение

Одним из нас совместно с Шароновым [1] были получены уравнения для размеров и дипольных моментов макромолекул в растворе в приближении, исходящем из независимых конформаций соседних мономерных единиц, каждая из которых включает в себя два звена главной цепи. Разделение таких цепей на квазинезависимые мономерные единицы целесообразно для макромолекул с массивными привесками у каждого второго атома главной цепи. Уравнения, приведенные в работе [1], относятся к полимерам, в которых все валентные углы главной цепи одинаковы. В настоящей работе получено обобщение этих уравнений (для полимеров с симметричными привесками) на случай чередующихся валентных углов.

Полученные результаты применены к размерам молекул полиизобутилена и размерам и дипольным моментам молекул полидиметилсилоксана. В полидиметилсилоксане $[-O-Si(CH_3)_2-O-]_n$ чередуются валентные углы $O-Si-O$ и $Si-O-Si$. Угол $O-Si-O$ близок к тетраэдрическому, а угол $Si-O-Si$ в линейных соединениях, по-видимому, равен $150-160^\circ$ [2-4]. В полиизобутилене $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n$ валентные углы при группах $-CH_2-$ и $-C(CH_3)_2-$, по современным рентгеноструктурным данным, отклоняются от тетраэдрических на различную величину: первые до 126° , а вторые до 107° [5]. На основании сравнения полученных уравнений с опытом и модельных расчетов взаимодействий массивных групп в рассматриваемых цепях проанализированы возможные конформации молекул полиизобутилена и полидиметилсилоксана в растворе.

Размеры и дипольные моменты полимерных цепей с чередующимися валентными углами

В пренебрежении корреляцией между конформациями соседних мономерных единиц средний квадрат векторной характеристики макромолекулы в растворе (расстояния между концами или дипольного момента) выражается уравнением [6]:

$$\overline{R^2} = nr^2 [2\vec{e}^* (I - S)^{-1} \vec{e} - 1], \quad (1)$$

где n — число мономерных единиц, $\vec{r} = r \cdot \vec{e}$ — вектор длины или дипольного момента мономерной единицы в связанной с ней локальной системе координат (\vec{e} — единичный вектор), \vec{e}^* — транспонированный вектор \vec{e} , S — матрица перехода от $(k+1)$ -й к k -й локальной системе координат, усредненная по всем конформациям мономерной единицы (для гомополимеров S не зависит от k).

Связав с каждой мономерной единицей систему координат, изображенную на рисунке, получаем для полимеров с симметричными привесками и чередующимися валентными углами $\pi - \alpha_1$ и $\pi - \alpha_2$ (см. рисунок):

$$S = \begin{pmatrix} \eta_1 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \varepsilon_1 \cos \alpha_2 + & 0 & -\eta_1 \sin \alpha_2 \cos \alpha_1 + \\ & + \eta \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 & + \varepsilon_1 \sin \alpha_2 + \eta \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ 0 & \eta_1 - \varepsilon_1 \cos \alpha_1 & 0 \\ -\eta \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 + \sin \alpha_2 \cos \alpha_1 & 0 & \eta \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 + \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

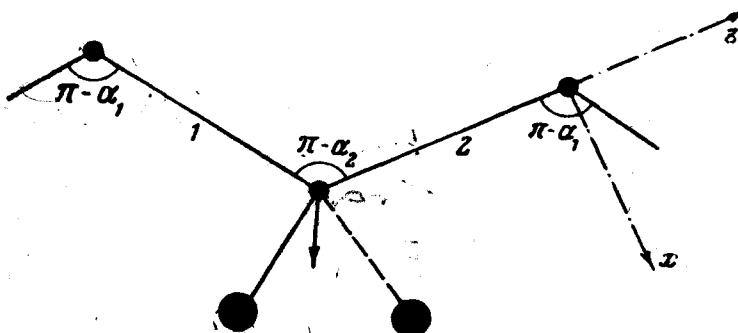
где $\eta = \sqrt{\cos \varphi_1} = \sqrt{\cos \varphi_2}$, $\eta_1 = \sqrt{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}$, $\varepsilon_1 = \sqrt{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2}$ (φ_1 , φ_2 — соответственно углы поворотов связей 1 и 2 вокруг предшествующих им связей).

В локальной системе координат рассмотренного типа, связанной с некоторой мономерной единицей, векторы длины \vec{r}_h и дипольного момента \vec{r}_μ этой мономерной единицы соответственно имеют вид

$$\vec{r}_h = 2l \cos \frac{\alpha_2}{2} \begin{pmatrix} \sin \frac{1}{2} \alpha_2 \\ 0 \\ \cos \frac{1}{2} \alpha_2 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\vec{r}_\mu = m_0 \begin{pmatrix} \cos \frac{1}{2} \alpha_2 \\ 0 \\ -\sin \frac{1}{2} \alpha_2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где l — длина звена главной цепи, m_0 — проекция геометрической суммы дипольных моментов всех звеньев мономерной единицы на ось, направленную по биссектрисе угла $\pi - \alpha_2$ в сторону привесков (см. рисунок)².



Мономерная единица полимерной цепи

Подставляя уравнения (2)–(4) в уравнение (1), получаем для среднего квадрата расстояния между концами цепи \bar{h}^2 и среднего квадрата дипольного момента цепи $\bar{\mu}^2$ уравнения:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{(1 + \cos \alpha_1)(1 + \cos \alpha_2)[1 - \eta^2 + \cos \alpha_1(\eta^2 - \eta_1) + \varepsilon_1]}{(1 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_2)(1 + \eta_1) + \sin^2 \alpha_1(\eta^2 - \eta_1) - 2\eta \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 + \varepsilon_1(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)}, \quad (5)$$

¹ Из условий симметрии полимерных цепей с симметричными привесками [1] следует, что условия внутреннего вращения вокруг обеих связей в мономерной единице, состоящей из двух связей, одинаковы даже при $\alpha_1 \neq \alpha_2$.

² Легко видеть, что в случае симметричных привесков дипольные моменты привесков при угле $\pi - \alpha_1$ могут быть разложены по связям главной цепи; сумма результатирующих дипольных моментов двух связей мономерной единицы (1 и 2, см. рисунок) и дипольных моментов привесков при угле $\pi - \alpha_2$ направлена по биссектрисе угла $\pi - \alpha_2$. Разумеется, m_0 может иметь и отрицательный знак.

$$\bar{\mu^2} = nm_0^2 \frac{(1 - \cos \alpha_1)[1 - \eta^2 - \cos \alpha_1(\eta^2 - \eta_1) - \varepsilon_1]}{(1 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_2)(1 + \eta_1) + \sin^2 \alpha_1(\eta^2 - \eta_1) - 2\eta \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 + \varepsilon_1(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)}. \quad (6)$$

Для $\alpha_1 = \alpha_2$ уравнения (5) и (6) переходят соответственно в уравнения (31) и (62) работы [1]. Для случая независимых вращений вокруг всех связей при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ уравнение для \bar{h}^2 было получено в работе [7].

Конформации молекул полизобутилена

Параметры η , η_1 и ε_1 в некоторых случаях могут быть вычислены на основе поворотно-изомерной модели полимерной цепи Волькенштейна [8] методом, предложенным одним из нас совместно с Шароновым [9]. В работе [9] этот метод был применен, в частности, к полизобутилену, причем в качестве кристаллической конфигурации цепи была принята спираль 8₅ с восемью мономерными единицами и пятью витками в периоде идентичности, равном 18,63 Å [10, 11], что дает $\pi - \alpha = 114^\circ$, $\varphi_1 = \varphi_2 = 82^\circ$. Полученный результат $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} \approx 1,8$ хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым [12–14] $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)_{\text{эксп}} = 1,7 - 2,3$ ¹. Здесь $\bar{h}_0^2 = Nl^2(1 + \cos \alpha) / (1 - \cos \alpha) = 2Nl^2$ — средний квадрат расстояния между концами цепи с тетраэдрическими валентными углами и свободным вращением.

Позднее Банн и Холмз [5] в результате более детального анализа рентгенограмм полизобутилена пришли к выводу, что в спирали 8₅ валентные углы и углы внутреннего вращения в цепи чередуются, так что $\pi - \alpha_1 = 126^\circ$, $\pi - \alpha_2 = 107^\circ$, $\varphi_1 = 102^\circ 30'$, $\varphi_2 = 51^\circ$. Считая, что мономерные единицы в растворе принимают только конформации (φ_1, φ_2) , $(-\varphi_1, -\varphi_2)$, (φ_2, φ_1) и $(-\varphi_2, -\varphi_1)$ [9], получаем $\eta = 0,206$; $\eta_1 = -0,136$, $\varepsilon_1 = 0,757$. При этом уравнение (5) дает $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} \approx 2,5$, в то время как для свободного вращения оно дало бы $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} \approx 1,1$, а для независимых вращений вокруг всех звеньев ($\eta_1 = \eta^2$, $\varepsilon_1 = 0$) $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} \approx 1,4$.

Однако применимость к полизобутилену метода оценки конформаций мономерных единиц в растворе, предложенного в работе [9], вызывает серьезные сомнения. Действительно, проведенные нами подсчеты расстояний между метильными и метиленовыми группами при различных φ_1 и φ_2 (через каждые 30°) показали, что максимальное расстояние, т. е. минимальная энергия цепи соответствует парам углов $\varphi_1, \varphi_2: 0^\circ, 0^\circ; 0^\circ, 30^\circ; 0^\circ, 60^\circ; 0^\circ, 90^\circ; 30^\circ, 30^\circ$ и $90^\circ, 90^\circ$, а также парам углов, следующим из условий симметрии, полученных в работе [9] и из приближенного осуществления симметрии С₃ (см. ниже). Углам φ_1, φ_2 , характеризующим кристаллическую конформацию цепи, не отвечают максимальные расстояния между массивными группами, так что весьма возможно, что эта конформация в значительной степени определяется требованиями межмолекулярной упаковки (ср. [5]). С другой стороны, если бы даже кристаллической конформации действительно отвечал минимум внутримолекулярной энергии цепи, при рассмотрении свойств цепи в растворе нельзя было бы ограничиться четырьмя конформациями каждой мономерной единицы, следующими из условий симметрии, полученных в работе [9].

В самом деле, к одному из концов каждой связи главной цепи привешены две CH₃-группы и одна группа CH₂ — C(CH₃)₂ —, которые при повороте вокруг рассматриваемой связи на углы $\phi = \pm 120^\circ$ замещают друг друга. При этом сильное взаимное отталкивание концов цепи, определяемое взаимодействиями третьего, четвертого и более высоких порядков²,

¹ В идеальных растворителях с учетом результатов работы [15].

² Взаимодействиями m -го порядка мы называем взаимодействия, зависящие от углов вращения вокруг m соседних звеньев главной цепи.

приводит к тому, что группа $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ — поворачивается в сторону взаимодействующих с ней групп, присоединенных к другому концу мономерной единицы, слабее отталкивающимися водородами, т. е. принимает конформацию, в которой ее потенциал отталкивания весьма близок к потенциальну отталкивания группы CH_3 . Это означает, что в молекуле поливобутилена приближенно имеет место симметрия C_3 по отношению к взаимодействиям первого и второго порядков при вращении вокруг каждой связи главной цепи, что эквивалентно свободному вращению в пределах каждой мономерной единицы. На наличие приближенной симметрии C_3 в поливобутилене (по отношению к взаимодействиям первого порядка) указывал Волькенштейн [8].

Однако наличие квазисвободного вращения внутри мономерных единиц не означает полной свободы внутреннего вращения в цепи, которое, вопреки мнению Банна и Холмса [5], в значительной степени заторможено ($\bar{h}^2/h_0^2)^{1/2} \approx 2$). Действительно, необходимость указанных выше ориентаций групп $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ при поворотах на $\pm 120^\circ$ вокруг каждой связи налагает ограничения на последовательности конформации соседних мономерных единиц. Другими словами, хотя вращение практически свободно по отношению к взаимодействиям первого и второго порядков, оно заторможено по отношению к взаимодействиям более высоких порядков. С этой точки зрения заторможенность внутреннего вращения в цепи, мерой которой является отличие $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от $(h_0^2)^{1/2}$, не сводящееся к искаению валентных углов, целиком объясняется корреляцией конформаций соседних мономерных единиц. Сформулированные выше условия симметрии приводят к наличию по крайней мере 36 изоэнергетических конформаций каждой мономерной единицы. Очевидно, что это делает неадекватным поворотно-изомерный подход, на котором основан учет этой корреляции, проведенный в работах [6] и [16]. Развитый в указанных работах метод должен быть в рассматриваемом случае заменен методом, использующим теорию интегральных уравнений и исходящим из свободного вращения внутри мономерных единиц.

Конформации молекул полидиметилсилоксана

В работе [17] показано, что для полидиметилсилоксана в идеальном растворителе (с учетом результатов работы [15]) $(\bar{h}^2/h_0^2)^{1/2}_{\text{эксп}} = 1,7$. Мерой заторможенности вращения в цепи является отношение $(\bar{h}^2)^{1/2}$ к теоретическому значению $(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$, следующему из уравнения (5) для случая свободного вращения. Имеем $(\pi - \alpha_1 = 150 - 160^\circ, \pi - \alpha_2 = 109^\circ 30')$: $(\bar{h}^2_{\text{св. вращ.}}/\bar{h}^2_0)^{1/2} \approx 1,3_5$, откуда $(\bar{h}^2/\bar{h}^2_{\text{св. вращ.}})^{1/2} = 1,2_5$, т. е. внутреннее вращение в цепи полидиметилсилоксана сравнительно слабо заторможено. Поэтому метод оценки конформаций мономерных единиц, предложенный в [9], в этом случае неприменим (см. [5]). Измерения дипольных моментов полидиметилсилоксана и гексаметилдисилоксана, проведенные Бурштейн, дали $\mu^2/nm_0^2 \approx 1$, что подтверждает слабую заторможенность внутреннего вращения в цепи (для свободного вращения $(\bar{\mu}^2/nm_0^2)^{1/2} \approx 0,95$).

Считая вращения вокруг всех связей независимыми, получаем из уравнения (5) (для $\gamma_1 = \gamma_2^2$ и $\epsilon_1 = 0$), что величина $(\bar{h}^2/h_0^2)^{1/2}$, как функция от степени заторможенности вращения γ_i , имеет максимум, равный 1,5, и стремится к нулю при $\gamma_i \rightarrow 1$. Следовательно, экспериментальная величина $(\bar{h}^2/h_0^2)^{1/2}$ не может быть получена ни при каких значениях γ (если $\pi - \alpha_1 = 150 - 160^\circ$) в пренебрежении корреляций между вращениями вокруг соседних связей.

Конформации мономерных единиц полидиметилсилоксана можно грубо оценить, приписав всем конформациям, при которых какие-либо

две группы сближаются на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, статистический вес, равный нулю, а всем остальным конформациям — одинаковый статистический вес. Расчет, учитывающий все взаимодействия первого и второго порядков, показал, что запрещенными (из-за отталкивания метильных групп) являются конформации, характеризуемые углами $\varphi_1 = \pm 60^\circ$ и $\varphi_2 = \pm 60^\circ$, а также конформации, получающиеся из указанных изменением φ_1 или φ_2 в обе стороны на углы, не превосходящие $30-45^\circ$. Исключение этих конформаций приводит к величинам $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{\mu}^2 / \bar{n}m_0^2)^{1/2}$, практически совпадающим со случаем свободного вращения. При этом величина $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ не согласуется с опытом.

С нашей точки зрения, этот результат объясняется тем, что взаимодействия первого и второго порядков не запрещают углов $\varphi_1, \varphi_2 \approx 180^\circ$, которые тем не менее не реализуются из-за взаимодействий более высоких порядков. Таким образом, заторможенность внутреннего вращения в цепи полидиметилсилоxана, как и в цепи полизобутилена, определяется главным образом корреляцией конформаций соседних мономерных единиц при квазисвободном внутреннем вращении в пределах каждой мономерной единицы.

Выводы

В молекулах полизобутилена и полидиметилсилоxана в пределах мономерных единиц осуществляется квазисвободное вращение.

Заторможенность вращения в этих цепях объясняется корреляцией конформаций соседних мономерных единиц.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., **27**, 2744, 1957.
2. W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr., **92**, 82, 1935; **96**, 454, 1937.
3. R. Sauvage, D. Mead, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1794, 1946.
4. R. Curl, K. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2371, 1958.
5. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., **25**, 95, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., **29**, 1075, 1959.
7. А. А. Чисторазум, Докл. АН СССР, **89**, 999, 1953.
8. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **78**, 879, 1951; ЖФХ, **26**, 1072, 1952.
9. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., **27**, 2762, 1957.
10. C. Bunn, J. Chem. Soc., 1947, 297.
11. A. Liquorici, Acta crystallogr., **8**, 345, 1955.
12. E. Kunst, Rec. trav. chim., **69**, 125, 1950.
13. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1909, 1951.
14. C. Bawn, R. Ratcliff, Trans. Faraday Soc., **52**, 1669, 1956.
15. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖФХ, **32**, 2464, 1959.
16. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., **29**, 521, 1959.
17. P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3364, 1952.

INTERNAL ROTATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER CHAINS. XVII. CONFORMATION OF POLYISOBUTYLENE AND POLYDIMETHYLSILOXANE MOLECULES IN SOLUTION

T. M. Birshstein, O. B. Ptitsyn, E. A. Sokolova

Summary

The equations for the sizes and dipole moments of polymer chains with symmetrical side groups (based, as approximation, on independent conformation of the monomer units) have been extended to the case of alternating valency angles. The result obtained have been compared with experimental data on the dimensions of polyisobutylene and polydimethylsiloxane macromolecules in ideal solvents. It seems that in both cases quasi-free rotation exists within the limits of the monomer units, the restriction of rotation in the chain being due to correlation between conformations of neighboring units.