

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, J. Chem. Phys., **31**, 680, 1959.
2. B. H. Zimm, J. Phys. Coll. Chem., **54**, 1300, 1950.
3. R. Krishnan, Proc. Ind. Ac. Sci., **A1**, 782, 1935.

## ASYMMETRY OF THE CRITICAL OPALESCENCE IN POLYMER SOLUTIONS

V. S. Skazka, V. N. Tsvetkov, V. E. Eskin

## Summary

Asymmetry of the critical opalescence in polybutylmethacrylate—isopropanol and polystyrene—cyclohexane systems has been revealed. The sizes of the macromolecular coils calculated from the asymmetry data on the basis of Debye's theory is of the order of magnitude of those determined from the molecular weights of the specimens.

КОНФОРМАЦИИ, РАЗМЕРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ  
СИНДИОТАКТИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

Анализ стерических взаимодействий валентно не связанных атомных групп в синдиотактических макромолекулах типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  показывает, что каждая мономерная единица может иметь две конформации, характеризуемые углами внутреннего вращения  $(-\Delta_1, -\Delta_2)$  и  $(-120^\circ + \Delta'_1, -120^\circ + \Delta'_2)$ , где  $0 \leq \Delta_1, \Delta_2, \Delta'_1, \Delta'_2 \leq 30^\circ$ . Остальным конформациям отвечают расстояния между какой-либо парой атомных групп, существенно меньшие суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Обе возможные конформации имеют близкие энергии, но последовательность свернутых конформаций  $(-120^\circ + \Delta'_1, -120^\circ + \Delta'_2)$  соседних мономерных единиц стерически запрещена, благодаря чему кристаллическая структура синдиотактических макромолекул отвечает конформациям мономерных единиц  $(-\Delta_1, -\Delta_2)$ , т. е. слегка искаженной плоской *транс*-цепи. В растворе, очевидно, возможны конформации обоих типов.

Пользуясь развитым нами ранее [1] методом вычисления средних векторных характеристик макромолекулы в растворе, основанном на поворотно-изомерной модели макромолекулы [2], мы вычислили средний квадрат расстояния между концами  $\bar{h}^2$  и средний квадрат дипольного момента  $\bar{\mu}^2$  синдиотактических макромолекул с учетом корреляции между конформациями соседних мономерных единиц. Расчет, основанный на предположении о том, что валентный угол тетраэдрический и  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta'_1 = \Delta'_2 = 0$ , дает:

$$\bar{h}^2 = \frac{4}{3} Nl^2 \frac{p+q}{p-q} \left( \frac{p}{1-q} + \frac{1-q}{p} \right), \quad (1)$$

$$\bar{\mu}^2 = \frac{1}{3} nm_0^2 \frac{1-q}{p} \frac{p+q}{p-q}. \quad (2)$$

Здесь  $n = N/2$  — степень полимеризации;  $l$  — длина звена;  $m_0$  — дипольный момент мономерной единицы;  $p = [(1-g_{22})^2/4 + g_{12}g_{21}]^{1/2}$ ;  $q = (1-g_{22})/2$ ,  $g_{\alpha\beta} = \exp(-U_{\alpha\beta}/RT)$ ,  $U_{\alpha\beta}$  — энергия пары мономерных единиц в конформациях  $\alpha$  и  $\beta$ , причем  $\alpha, \beta = 1, 2$ , где 1 соответствует конформации  $(0, 0)$ , а 2 — конформации  $(-120^\circ, -120^\circ)$  ( $U_{11}$  принято за начало отсчета).

<sup>1</sup> Из проведенного анализа стерических взаимодействий в синдиотактических макромолекулах следует, что наряду с плоской *транс*-структурой кристаллических цепей (полихлорвинил, поли-1,2-бутадиен) в принципе возможна структура, представляющая собой чередование поворотных изомеров  $(0^\circ, 0^\circ)$  и  $(-120^\circ, -120^\circ)$  в соседних мономерных единицах. Такая структура, отвечающая спирали с четырьмя мономерными единицами и одним витком в периоде (равном 7, 3 Å), действительно, недавно была установлена Натта для синдиотактического полипропилена (G. Natta, Makr. Chem., **35**, 94, 1960). (Примечание при корректуре).

В соответствии с результатами анализа стерических взаимодействий  $g_{12} = g_{21} \approx 1$ , а  $g_{22} \approx 0$ , т. е.  $p = \sqrt{5/2}$  и  $q = 1/2$ . Подставляя эти значения в уравнения (1) и (2), получаем  $(\bar{h}^2 / 2Nl^2)^{1/2} = 2,2$  и  $(\bar{u}^2 / nm_0^2)^{1/2} = 0,65$ , что очень близко к экспериментальным результатам (соответственно 2,3 [3, 4] и 0,65 [5]) для атактического полистирола и поли-*n*-хлорстирола, структура которых, по-видимому, близка к синдиотактической. Легко убедиться в том, что при сколько-нибудь значительных отклонениях  $g_{12}$  и  $g_{21}$  от 1 и  $g_{22}$  от 0 согласие с опытом не может быть достигнуто. Предположение о малых  $U_{12} = U_{21}$  и очень больших  $U_{22}$  согласуется также с экспериментальными данными по температурной зависимости характеристической вязкости атактического полистирола в различных  $\theta$ -растворителях сходного химического строения [6, 7].

На основании изложенного можно сделать вывод, что синдиотактические макромолекулы в растворе состоят из отрезков плоской *транс*-цепи, содержащих в среднем  $v = 1 + (p - q)^{-1} \approx 3$  мономерные единицы и разделенных мономерными единицами в свернутых конформациях. Отметим, что это представляет собой минимальную оценку длины регулярного участка, так как учет крутильных колебаний может лишь увеличить ее.

Поступила в редакцию  
4 II 1960

*T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 1048, 1959.
2. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд. АН СССР, 1959.
3. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem. 59, 1166, 1955.
4. N. Notley, P. Debue, J. Polymer Sci., 17, 99, 1955.
5. Т. М. Бирштейн, Л. Л. Бурштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 896, 1959.
6. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
7. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1953.

#### CONFORMATION, DIMENSIONS AND DIPOLE MOMENTS OF SYNDIOTACTIC MACROMOLECULES

*T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn*

#### Summary

A rotation isomer theory of the dimensions and dipole moments of syndiotactic macromolecules of the type  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-)_n$  has been proposed in which account is taken of the correlation between the conformations of neighboring monomeric units. Analysis of the steric interactions shows that the gauche conformation of the monomer unit has the same energy as the transconformation, but the consecutive gauche conformation of the neighboring monomer units is forbidden. This assumption leads to values for the sizes and dipole moments of the macromolecules that are in quantitative agreement with experiment.