

УДК 541.64+678.71

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ КОНЦА РАСТУЩЕЙ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ МОНОМЕРОВ

Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын

Как известно, ван-дер-ваальсово взаимодействие валентно не связанных групп цепи оказывает значительное влияние на стереохимическую структуру цепи, определяя вероятности изо- и синдиотактического присоединения соседних мономерных единиц в процессе полимеризации. В полярных полимерах взаимодействие полярных групп приводит к преимущественно синдиотактическому присоединению [1], что подтверждается экспериментальными данными для полиметилметакрилата [2, 3] и поливинилхлорида [4].

Оценим, как повлияет на стереохимическую структуру образующейся полимерной цепи электростатическое взаимодействие заряженных мономерных единиц. Согласно точке зрения Фокса и Гуда [3] и Фордхэма [1], разность свободных энергий переходных состояний при изо- или синдиотактическом присоединении мономерной единицы к концу растущей цепи сводится к разности свободных энергий полученной цепи при соответствующем присоединении последней мономерной единицы. Тогда матрица условных вероятностей заданного присоединения новой мономерной единицы к концу растущей цепи при фиксированном присоединении предыдущей мономерной единицы имеет вид

$$\{W\}_{\alpha\beta} = \frac{u_{\beta}v_{\alpha\beta}}{\sum_{\beta'=1}^4 u_{\beta'}v_{\alpha\beta'}}, \quad (1)$$

где $\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$, состояния 1 и 2 соответствуют изотактическому присоединению в конформациях $(0^\circ, 120^\circ)$ и $(-120^\circ, 0^\circ)$ [5–8], а состояния 3 и 4 — синдиотактическому присоединению в конформациях $(0^\circ$ и $0^\circ)$ и $(-120^\circ, -120^\circ)$ [6, 9]. Величины u_{α} и $v_{\alpha\beta}$ выражаются формулами:

$$u_{\alpha} = e^{-E(\Omega_{\alpha})/kT}, \quad v_{\alpha\beta} = e^{-E(\Omega_{\alpha}, \Omega_{\beta})/kT}, \quad (2)$$

где $E(\Omega_{\alpha})$ и $E(\Omega_{\alpha}, \Omega_{\beta})$ — энергии взаимодействия соседних и ближайших несоседних групп цепи при соответствующих конформациях разделяющих эти группы мономерных единиц.

Таблица расстояний между соседними (первая цифра) и ближайшими несоседними (вторая цифра) группами цепи при расстоянии от заряженной группы до главной цепи $d = 2,14 \text{ \AA}$ (что соответствует полиакриловой кислоте) и тетраэдрических валентных углах имеет вид:

Расстояние между заряженными группами при $d = 2,14 \text{ \AA}$

	Изо ($0^\circ, 120^\circ$)	Изо ($-120^\circ, 0^\circ$)	Синдио ($0^\circ, 0^\circ$)	Синдио ($-120^\circ, -120^\circ$)
Изо ($0^\circ, 120^\circ$)	5,2; 6,3	5,2; 2,5	4,3; 4,4	6,0; 5,2
Изо ($-120^\circ, 0^\circ$)	5,2; 8,5	5,2; 6,3	4,3; 7,4	6,0; 7,6
Синдио ($0^\circ, 0^\circ$)	5,2; 7,4	5,2; 4,4	4,3; 5,0	6,0; 7,0
Синдио ($-120^\circ, -120^\circ$)	5,2; 7,6	5,2; 5,2	4,3; 7,0	6,0; 6,0

Энергии электростатического взаимодействия заряженных групп рассчитывали по формуле $E(r) = q^2 / \epsilon(r) \cdot r$, где q — заряд электрона, r — расстояния между группами (приведенные в таблице), а $\epsilon(r)$ — локальные значения диэлектрической проницаемости, рассмотренные нами ранее [10] (практически величины $E(r)$ определяли по рис. 2 работы [10]). Учитывали также, что последовательностям 12, 14, 42 и 44 отвечают очень большие энергии стерического отталкивания, так что соответствующие $v_{\alpha\beta} = 0$. В остальных случаях энергиями стерического отталкивания, а также энергиями диполь-дипольного взаимодействия мы пренебрегали, т. е. считали, что в незаряженной макромолекуле всем последовательностям (кроме 12, 14, 42 и 44) отвечает приблизительно одинаковая энергия.

В соответствии со сделанными нами предположениями в заряженной макромолекуле:

$$W = \begin{pmatrix} 0,99 & 0,00 & 0,01 & 0,00 \\ 0,29 & 0,14 & 0,03 & 0,54 \\ 0,33 & 0,01 & 0,01 & 0,65 \\ 0,89 & 0,00 & 0,11 & 0,00 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

а в незаряженной макромолекуле:

$$W = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Априорные вероятности заданных присоединений определяются уравнениями

$$P_\beta = \sum_{\alpha=1}^4 P_\alpha \{W\}_{\alpha\beta}. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) получаем (учитывая нормировку P_β), что в незаряженной и неполярной макромолекуле $P_1 = P_3 = \frac{3}{8}$ и $P_2 = P_4 = \frac{1}{8}$. Следовательно, в этом случае вероятности изо- и синдиотактического присоединения равны друг другу: $P_{\text{изо}} = P_1 + P_2 = \frac{1}{2}$ и $P_{\text{синдио}} = P_3 + P_4 = \frac{1}{2}$. Для заряженной макромолекулы из уравнений (3) и (5) имеем: $P_1 = 0,98$, $P_2 = 0,00$, $P_3 = 0,01$, $P_4 = 0,01$, откуда $P_{\text{изо}} = P_1 + P_2 = 0,98$ и $P_{\text{синдио}} = P_3 + P_4 = 0,02$. С учетом диполь-дипольного взаимодействия различие между $P_{\text{изо}}$ и $P_{\text{синдио}}$ уменьшится, однако полученный выше результат показывает, что полимеризация заряженных мономеров типа $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (например, солей щелочных металлов и акриловой кислоты) может привести к значительному сдвигу равновесия в сторону изотактического присоединения по сравнению с полимеризацией тех же мономеров в незаряженном состоянии (например, практически недиссоциированной

акриловой кислоты). Возможно, что на этой основе удастся получить путем низкотемпературной радикальной полимеризации полиэлектролиты преимущественно изотактического строения. Подчеркнем, что изложенные выше результаты непосредственно следуют из представлений Фокса и Гуда [3] и Фордхэма [1] о механизме стереоспецифического влияния конца растущей цепи и из представлений об идентичности ближнего одномерного порядка в свободных макромолекулах и дальнего одномерного порядка в кристаллических цепях [5—9,11].

Авторы благодарят Е. А. Соколову за помощь в работе.

Выводы

Электростатическое взаимодействие заряженных групп при полимеризации диссоциированных полиэлектролитов (например, солей щелочных металлов и акриловой кислоты) должно приводить к значительному сдвигу равновесия в сторону изотактического присоединения соседних мономерных единиц.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Fordham, J. Polymer Sci., **39**, 321, 1959.
2. T. Fox, B. Garrett, W. Goode, S. Gratch, J. Kincaid, A. Spell, J. Stroope, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1768, 1958.
3. T. Fox, W. Goode, S. Gratch, C. Heggett, J. Kincaid, A. Spell, J. Stroope, J. Polymer Sci., **31**, 173, 1958.
4. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., **20**, 251, 1956.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., **29**, 1048, 1959.
6. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., **39**, 238, 1960.
7. P. Corradini, G. Allegra, Atti Accad. naz. Lincei Cl. sci. fis. mat. e natur., **30**, 516, 1961.
8. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **5**, 279, 1963.
9. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **2**, 628, 1960.
10. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Е. А. Соколова, Высокомолек. соед., **6**, 158, 1964.
11. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., **27**, 2762, 1957.

STEREOSPECIFIC EFFECT OF THE GROWING CHAIN END UPON THE POLYMERIZATION OF CHARGED MONOMERS

T. M. Birshstein, O. B. Ptitsyn

Summary

The probability of iso and syndiotactic addition of a charged monomeric unit to the end of a charged chain of the type $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ has been calculated on the basis of the hypothesis of Fox, Good and Fordham that the probability of iso- and syndiotactic addition of the monomeric unit to the end of a growing chain is determined by the free energies of the resultant chain on corresponding addition of the last monomeric unit. The calculations were made using previously made evaluations of the interaction energies of adjacent and near adjacent charged groups in chains of the type $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ according to which the electrostatic repulsion energy is less in isotactic than in syndiotactic chains. In conformity with this the isotactic addition proved to be energetically more advantageous so that polymerization of dissociated electrolytes (for instance alkali acrylates) should lead to considerable shift in equilibrium in the direction of isotactic addition of neighboring monomeric units.