

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1964

УДК 678.01:53

## КОНФОРМАЦИИ СИНДИОТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн*

В последнее время опубликованы работы [1—4], посвященные расчету устойчивых конформаций полимеров различной структуры. Полученные результаты показывают, что в подавляющем большинстве случаев кристаллические структуры цепей отвечают минимуму энергии внутримолекулярного взаимодействия, в соответствии с предположением, высказанным ранее [5—8]. Проведено также исследование механизма гибкости молекул [1, 9, 10], позволившее вычислить размеры и дипольные моменты молекул, причем результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом [10, 11]. Настоящая работа посвящена расчету устойчивых конформаций мономерных единиц синдиотактических макромолекул типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  и исследованию механизма гибкости этих молекул.

Полуколичественная оценка взаимодействий в синдиотактических молекулах винилового ряда показала [12], что устойчивые конформации мономерных единиц таких молекул характеризуются углами внутреннего вращения  $(0, 0^\circ)$  и  $(-120^\circ, -120^\circ)$ , где пара углов описывает вращение около двух связей главной цепи, примыкающих к метиленовой группе и характеризует взаимное расположение соседних связей  $\text{C}-\text{R}$ , а направление отсчета углов в каждой мономерной единице выбирается так, что в конформации  $(-120^\circ, -120^\circ)$  две соседние связи  $\text{C}-\text{R}$  лежат в одной плоскости с разделенными их двумя связями главной цепи  $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$  и  $--\text{CH}_2--\text{CHR}-$ . Указанные конформации мономерных единиц согласуются с наблюдаемой рентгенографически кристаллической структурой молекул синдиотактических полимеров: плоский зигзаг, соответствующий конформациям  $(0, 0^\circ)$  всех мономерных единиц, в поли-1,2-бутадиене  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-)_n$  [13—15] и поливинилхлориде  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  [14] и спиральная структура, отвечающая попарному чередованию конформаций  $(0, 0^\circ)$  и  $(-120^\circ, -120^\circ)$  в полипропилене [16, 17]. Эти результаты были подтверждены также количественным расчетом [2, 3], согласно которому в синдиотактическом полипропилене имеются три эквиэнергетические устойчивые конформации пар соседних мономерных единиц, отвечающие углам внутреннего вращения  $(0, 0^\circ)$ ,  $(0, 0^\circ)$ ;  $(0, 0^\circ)$   $(-120^\circ, -120^\circ)$  и  $(-120^\circ, -120^\circ)$   $(0, 0^\circ)$ . Расчет [2—3] основывался на использовании потенциала внутреннего вращения молекул 1,1'-диметилпропана и потенциала взаимодействия молекул метана [18] для описания взаимодействия между атомами углерода (вместе с примыкающими к ним атомами водорода), разделенными тремя и четырьмя связями соответственно. Использование потенциала метана не позволяет, однако, объяснить наблюдаемое различие кристаллической структуры синдиотактических полипропиленов и поли-1,2-бутадиена.

Мы провели расчет устойчивых конфигураций мономерных единиц синдиотактических полимеров при помощи описанного ранее метода [1, 19], согласно которому потенциальная энергия внутреннего вращения представляется в виде суммы энергии ориентации связей, описываемой потенциалом внутреннего вращения в этане, и энергии взаимодействия валентно не связанных атомов С и Н. Эта энергия рассчитывалась при помощи полуэмпирических потенциалов взаимодействия между атомами [20—22], построенных на основе данных о межмолекулярном взаимодействии в простейших углеводородах. Задача облегчалась тем, что для устойчивых конформаций синдиотактических молекул все наиболее существенные взаимодействия, включая взаимодействия третьего порядка атомов Н...Н, разделенных пятью связями, и зависящие от трех последовательных углов внутреннего вращения \*, совпадают с взаимодействиями в изотактических молекулах, рассмотренных нами ранее [1].

\* Как было показано в работах [19, 23], для молекул *n*-бутана и полиэтилена из взаимодействий третьего порядка существенным являются только взаимодействия Н...Н.

В случае синдиотактического полипропилена в плоской конформации  $(0, 0^\circ)$   $(0, 0^\circ)$ , ... каждая метильная группа взаимодействует с атомами водорода, непосредственно присоединенными к главной цепи, в двух соседних с рассматриваемой группах  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ . При переходе от плоской к свернутой конформации в одной мономерной единице, т. е. при переходе от конформации  $(0, 0^\circ)$  к конформации  $(-120, -120^\circ)$ , возникают два стыка между плоскими и свернутыми мономерными единицами. На каждом стыке исчезновение взаимодействия метильной группы с атомом Н одной из соседних групп  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$  компенсируется возникновением равного по величине взаимодействия третьего порядка между метиленовой группой и группой  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ , а взаимодействие метильной группы с атомом Н второй соседней группы  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$  уменьшается  $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$ , благодаря возможности вращения метильной группы вокруг связи С—С. В результате энергия мономерной единицы в конформации  $(-120, -120^\circ)$ , находящейся между мономерными единицами в конформациях  $(0, 0^\circ)$ , оказывается приблизительно на  $1 \text{ ккал/моль}$  меньше, чем энергия плоской мономерной единицы в конформации  $(0, 0^\circ)$ . Аналогичная ситуация имеет место в изотактическом полипропилене, в котором конформация  $(0, 120^\circ)$   $(0, 120^\circ)$  на  $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$  энергетически выгоднее конформации  $(-120, 0^\circ)$   $(0, 120^\circ)$ , так как в первом случае возможен поворот метильной группы, приводящий к ослаблению ее взаимодействия с атомом Н группы  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$  [1].

Иначе обстоит дело в синдиотактическом поли-1,2-бутадиене, где, как показывает расчет, а также результаты работы [27], боковые группы  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  слабо взаимодействуют друг с другом и атомами Н главной цепи. Поэтому в этом случае изменение энергии при переходе от плоской к свернутой конформации мономерной единицы сводится к появлению энергии  $\sim 2 \text{ ккал/моль}$ , обусловленной двумя взаимодействиями третьего порядка между метиленовыми группами и атомами Н, примыкающими к главной цепи в группах  $-\text{CH}(\text{CHCH}_2)$ . Поворот метиленовых групп на угол  $\sim -15^\circ$ , т. е. отклонение от плоской конформации в мономерных единицах, окружающих с двух сторон мономерную единицу в свернутой конформации, уменьшает эту энергию. С учетом проигрыша энергии при отклонении от свернутых конформаций энергия отрезка цепи в конформации  $(-15, -15^\circ)$   $(-120, -120^\circ)$   $(-15, -15^\circ)$  оказывается на  $\sim 1 \text{ ккал/моль}$  больше энергии отрезка плоской *транс*-цепи.

Наблюдаемая плоская структура цепей кристаллического синдиотактического поли-1,2-бутадиена и спиральная структура цепей кристаллического синдиотактического полипропилена отвечают минимуму энергии внутримолекулярного взаимодействия \*. Плоская структура должна быть энергетически выгоднее также для всех синдистактических полимеров типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ , для которых энергия взаимодействия соседних привесков друг с другом и с ближайшими к ним атомами Н группы  $-\text{CHR}$  при плоских конформациях мономерных единиц не превышает  $1 \text{ ккал/моль}$ . В противном случае более выгодной должна быть спиральная форма.

Выше была оценена разность энергий между свернутой  $(-120, -120^\circ)$  и плоской  $(0, 0^\circ)$  конформациями мономерных единиц, находящихся между мономерными единицами в плоских или близких к плоским конформациям, равная  $-1 \text{ ккал/моль}$  для полипропилена и  $+1 \text{ ккал/моль}$  для поли-1,2-бутадиена. Последовательность двух следующих друг за другом свернутых конформаций мономерных единиц  $(-120, -120^\circ)$ ,  $(-120, -120^\circ)$  в синдиотактическом полипропилене энергетически эквивалентна конформации  $(0, 120^\circ)$ ,  $(-120, 0^\circ)$  в изотактическом полипропилене и может осуществляться лишь при условии отклонения от скрещенных конформаций (ср. [1, 9, 10]). Энергия такой последовательности того же

\* Спиральная структура синдиотактического полимера, в которой соседние мономерные единицы имеют одинаковые неплоские конформации, обладает периодом идентичности, равным нулю, и, следовательно, невозможна [2, 3].

порядка, что и энергия стыка между спиральами в изотактическом полипропилене, т. е. примерно на 2,5  $\text{ккал}/\text{моль}$  больше, чем энергия плоской *транс*-цепи. В случае синдиотактического поли-1,2-бутадиена энергия последовательности свернутых конформаций оказывается еще больше.

Пользуясь этими значениями энергий, можно определить конформационную структуру цепей в растворе, описываемую распределением пар мономерных единиц по различным конформациям. Средние доли  $w_{ik}$  пар мономерных единиц в состояниях  $ik$  ( $i, k = 1, 2$ ) равны [12]:

$$w_{11} = \frac{r + q}{2r(1 + r - q)}, \quad w_{12} = w_{21} = \frac{r^2 - q^2}{2r(1 + r - q)}, \quad w_{22} = \frac{(r - q)(1 - 2q)}{2r(1 + r - q)},$$

где

$$q = \frac{1}{2}(1 - e^{-(E_{22} - E_{11})/kT}), \quad r = [q^2 + e^{-(E_{12} + E_{21} - 2E_{11})/kT}]^{1/2}.$$

Индекс 1 относится к плоской или близкой к ней конформации мономерной единицы, индекс 2 — к свернутой конформации мономерной единицы. Средние числа последовательных единиц, находящихся в одинаковых конформациях, равны

$$v_1 = \frac{1 + r - q}{r - q}, \quad v_2 = \frac{1 + r - q}{r + q}.$$

Подставляя найденные значения  $E_{ik}$ , находим для синдиотактического полипропилена  $w_{11} = 0,22$ ;  $w_{12} = w_{21} = 0,39$ ;  $w_{22} = 0,002$ ;  $v_1 = 1,6$ ;  $v_2 = 1,0$ ; для синдиотактического поли-1,2-бутадиена  $w_{11} = 0,75$ ;  $w_{12} = w_{21} = 0,13$ ;  $w_{22} = 0,001$ ;  $v_1 = 6,8$ ;  $v_2 = 1,0$ . Таким образом, синдиотактический поли-1,2-бутадиен в растворе состоит из последовательностей мономерных единиц в плоских конформациях, содержащих в среднем около семи мономерных единиц и разделенных мономерными единицами в свернутых конформациях. При этом конформации мономерных единиц, соседних с мономерными единицами в свернутых конформациях, несколько отклоняются от плоских. Для синдиотактического полипропилена соседние мономерные единицы чаще имеют различные, т. е. плоскую и свернутую, чем одинаковые плоские конформации. Поэтому для него целесообразно найти последовательное число пар мономерных единиц, имеющих чередующиеся плоские и свернутые конформации  $v_{12} = w_{12} / w_{21} = 2$ . Следовательно, молекулы синдиотактического полипропилена в растворе состоят из отрезков правых и левых спиралей, соответствующих кристаллической структуре и содержащих в среднем по четыре мономерные единицы. Спирали разделены мономерными единицами в плоских конформациях.

Таким образом, оказывается, что одномерный ближний порядок в свободных синдиотактических молекулах соответствует одномерному дальнему порядку в кристаллических цепях, причем в нарушении этого порядка существенную роль играет поворотная изомерия. Как и в случае изотактических цепей [1], возможными оказываются также колебания звеньев около положений равновесия в интервале углов  $\sim 20^\circ$ .

Ранее был сосчитан [24] средний квадрат длины синдиотактических молекул винилового ряда, как функции параметров  $q$  и  $r$  при предположении, что возможны поворотные изомеры  $(0, 0^\circ)$  и  $(-120^\circ, -120^\circ)$ . Подставляя найденные нами значения  $q$  и  $r$ , находим для синдиотактического полипропилена  $(\bar{h}^2 / \bar{h}_{\text{св. вр}}^2)^{1/2} = 2,3$ , для синдиотактического поли-1,2-бутадиена  $(\bar{h}^2 / \bar{h}_{\text{св. вр}}^2)^{1/2} = 3,0$ . Завышенные значения теоретических величин  $(\bar{h}^2 / \bar{h}_{\text{св. вр}}^2)$  сравнительно с экспериментальными (1,8 для атактического полипропилена [25] и 1,7 для атактического поли-1,2-бутадиена [26]) объясняются, по-видимому, тем, что в работе [24] не учитывались колебания звеньев и, кроме того, не учитывались отклонения от плоских конформаций в мономерных единицах, соседних с мономерной единицей в свернутой конформации, существенные в случае поли-1,2-бутадиена.

Интересно отметить, что, согласно проведенному нами расчету, в случае синдиотактического полистирола конформации мономерных единиц ( $0,0^\circ$ ;  $0,0^\circ$ ) и ( $0,0^\circ$ ;  $-120^\circ$ ,  $-120^\circ$ ) оказываются эквиэнергетическими, так что для него  $E_{12} = E_{21} = E_{11}$  и, следовательно,  $w_{11} = 0,45$ ;  $w_{12} = w_{21} = 0,28$ ;  $v_1 = 2,6$ . Таким образом, в соответствии с рассмотренной ранее простой моделью [12, 24] (см. также [10]) синдиотактический полистирол в растворе должен состоять из отрезков плоских *транс*-цепей, содержащих в среднем около трех мономерных единиц и разделенных мономерными единицами в свернутых конформациях.

### Выводы

1. Рассчитаны энергии устойчивых конформаций синдиотактического полипропилена, поли-1,2-бутадиена и полистирола. Получено, что абсолютному минимуму энергии внутримолекулярного взаимодействия синдиотактического полипропилена отвечает конформация ( $0,0^\circ$ ) ( $-120^\circ$ ,  $-120^\circ$ ), для поли-1,2-бутадиена энергетически наиболее выгодной оказывается конформация ( $0,0^\circ$ ) ( $0,0^\circ$ ), а для полистирола — обе указанные конформации эквиэнергетичны.

2. Исследован механизм гибкости синдиотактических полимеров в статистически свернутом состоянии. Показано, что статистическая закрученность синдиотактических макромолекул в значительной степени обусловлена поворотной изомерией.

Ленинградский государственный  
университет

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **5**, 279, 1963.
2. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., **39**, 238, 1960.
3. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., **58**, 1191, 1962.
4. P. De Santis, E. Gilio, A. Liquorì, A. Rimaponti, Nuovo Cimento, **26**, 616, 1962.
5. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., **27**, 2762, 1957.
6. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., **25**, 95, 1958.
7. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, **15**, 111, 1960.
8. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., **39**, 29, 1959.
9. P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei, **30**, 516, 1961.
10. G. Allegra, P. Ganis, P. Corradini, Makromolek. Chem., **61**, 225, 1963.
11. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **5**, 1675, 1963.
12. Т. М. Бирштейн, Диссертация, ИВС АН СССР, 1960.
13. G. Natta, P. Corradini, Rend. Acc. Naz. Lincei, **19**, 229, 1955.
14. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., **20**, 251, 1956.
15. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, Chimica e industria, **41**, 526, 1959.
16. G. Natta, J. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, Rend. Acc. Naz. Lincei, **28**, 539, 1961.
17. G. Natta, J. Pasquon, Z. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1488, 1962.
18. E. Mason, M. Kreevoy, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 5808, 1955.
19. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, Ж. структ. химии, **2**, 469, 1961.
20. T. Hill, J. Chem. Phys., **16**, 399, 938, 1948.
21. L. Bartell, J. Chem. Phys., **32**, 827, 1960.
22. А. И. Китайгородский. Докл. АН СССР, **137**, 116, 1961.
23. Н. П. Борисова, Высокомолек. соед., **6**, 135, 1964.
24. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **2**, 628, 1960.
25. F. Danusso, G. Mogaglio, G. Cianotti, Rend. inst. Lombardo, A93, 666, 1959.
26. R. Cleland, J. Polymer Sci., **27**, 349, 1958.
27. Н. П. Борисова, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, 1964, стр. 74.

### CONFORMATION OF SYNDIOTACTIC POLYMERS

*N. P. Borisova, T. M. Birshtein*

#### Summary

The earlier proposed semiempirical method for calculating internal rotation energies has been applied to syndiotactic poly-1,2-butadiene, polypropylene and polystyrene. The calculated intramolecular energies of the stable conformations of the polymers make it possible to determine the crystalline forms, in approximation of an isolated molecule, corresponding to those found experimentally. The mechanism of syndiotactic polymer flexibility in solution has been investigated and it has been shown that the statistical coiling of syndiotactic macromolecules is to a large degree due to rotational isomerism.