

УДК 678.01:53

**РАЗМЕРЫ, ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ
И ОПТИЧЕСКИЕ АНИЗОТРОПИИ СИНДИОТАКТИЧЕСКИХ
МАКРОМОЛЕКУЛ ВИНИЛОВОГО РЯДА***

T. M. Бирштейн

Оценка энергии внутримолекулярного взаимодействия в синдиотактических молекулах типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ показывает [1-6], что устойчивы почти плоские и свернутые конформации мономерных единиц, которые характеризуются углами внутреннего вращения около двух связей, примыкающих к метиленовой группе, близкими к значениям $(0, 0^\circ)$ и $(-120, -120^\circ)$ **. При этом последовательность двух свернутых конформаций соседних мономерных единиц оказывается практически полностью запрещенной из-за пентанового эффекта, и в зависимости от типа привеска синдиотактические молекулы в растворе должны состоять либо из отрезков почти плоских *транс*-цепей, несколько возмущенных крутильными колебаниями звеньев и разделенными мономерными единицами в свернутых конформациях, либо из спиральных отрезков, в которых чередуются мономерные единицы в плоских и свернутых конформациях, причем на стыке между спиральными отрезками всегда находятся две мономерные единицы в плоских конформациях.

Расчеты конформационных характеристик синдиотактических макромолекул в растворе проводились [1, 3, 4, 6, 7] для двух крайних случаев, когда в качестве единственного механизма скручивания макромолекул рассматривалась либо поворотная изомерия, либо крутильные колебания звеньев. При учете лишь поворотно-изомерного механизма гибкости предполагалось [1, 3, 4, 6], что мономерные единицы могут иметь конформации $(0, 0^\circ)$ и $(-120, -120^\circ)$. При этом оказалось, что экспериментально наблюдаемые значения средних квадратов размеров и дипольных моментов атактических макромолекул соответствуют при запрете последовательности двух свернутых конформаций, близкой к нулю разности энергии между свернутой и плоской конформациями мономерных единиц, окруженных мономерными единицами в плоских конформациях. Это означает, что синдиотактические молекулы в растворе должны состоять из отрезков плоских *транс*-цепей, включающих в среднем около трех мономерных единиц. В то же время прямой расчет внутримолекулярных взаимодействий показывает [5], что указанная разность энергий составляет $+1 \text{ ккал}/\text{моль}$ для поли-1,2-бутадиена и $-1 \text{ ккал}/\text{моль}$ для полипропилена, так что плоские отрезки цепи в поли-1,2-бутадиене должны содержать ~ 7 моно-

* 21-е сообщение из серии «Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства».

** Углы внутреннего вращения отчитываются от *транс*-расположения в таком направлении, что в конформации $(-120, -120^\circ)$ две соседние связи $-\text{C}-\text{R}$ лежат в одной плоскости с разделяющими их двумя связями главной цепи. В соседних мономерных единицах углы внутреннего вращения отчитываются в противоположных направлениях.

мерных единиц, а в цепи полипропилена ближний порядок соответствует кристаллической спиральной структуре цепи, причем спиральные участки содержат в среднем по четыре мономерных единицы. Рассчитанные значения среднего квадрата размеров для поли-1,2-бутадиена оказываются при этом существенно большими экспериментального значения. Можно думать, что причиной расхождения теории с экспериментом является пренебрежение крутильными колебаниями звеньев, которые дополнитель но скручивают плоские отрезки цепи, что приводит к уменьшению ее средних квадратичных размеров.

Еще более существенно влияние крутильных колебаний на оптическую анизотропию цепей, поскольку цепь с поворотными изомерами ($0, 0^\circ$) и ($-120, -120^\circ$) при тетраэдрических валентных углах является фактически двумерной [4], и ее оптическая анизотропия пропорциональна степени полимеризации. В то же время экспериментальные данные показывают, что атактические полимеры с большим содержанием синдиотактических структур характеризуются оптической анизотропией порядка анизотропии статистического сегмента. Отсюда следует, что в синдиотактической цепи осуществляются конформации, отличные от ($0, 0^\circ$) и ($-120, -120^\circ$), что обуславливается, в первую очередь, крутильными колебаниями звеньев.

Расчет среднего квадрата размеров и дипольных моментов цепи при учете лишь крутильных колебаний около единственного положения равновесия ($0, 0^\circ$) потребовал [7] для согласия с экспериментальными значениями предположения о возможности свободных колебаний в интервале углов $\pm 60^\circ$. Как показывает расчет внутримолекулярных взаимодействий [5], свободные колебания около *транс*-расположения могут осуществляться в значительно меньшем интервале, составляющем $20-30^\circ$ в сторону отрицательных углов. Это указывает на существенную роль поворотно-изомерного механизма скручивания молекул.

Настоящая работа посвящена расчету конформационных характеристик синдиотактических макромолекул при учете двух механизмов гибкости: поворотной изомерии и крутильных колебаний, и выяснению относительной роли этих механизмов в статистической закрученности цепей.

Усреднение характеристики макромолекул при наличии двух механизмов гибкости

В работе [8] было показано, что в случае изотактических полимеров колебания звеньев у положения равновесия, имеющие место в реальных цепях, влияют на гибкость цепи лишь за счет смещения средних значений углов внутреннего вращения от величин, отвечающих минимуму внутренней энергии. Покажем на простом примере цепи с некоррелированными вращениями соседних звеньев, что аналогичная ситуация всегда имеет место, если амплитуда крутильных колебаний невелика.

Пусть каждое звено полимерной цепи может иметь три поворотных изомера: $0, +\phi_0$ и $-\phi_0$ со статистическими весами: $1, g$ и g , и пусть около каждого положения равновесия осуществляются свободные колебания в прямоугольной яме полушириной $\delta\phi$. Тогда для среднего квадрата расстояния между концами цепи \bar{h}^2 имеем:

$$\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} = \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (1)$$

где \bar{h}_0^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи со свободным вращением, а

$$\eta = \frac{\sin \delta\phi}{\delta\phi} \frac{1 + 2g \cos \phi_0}{1 + 2g} = \eta^{(1)}\eta^{(2)} \quad (2)$$

— средний косинус угла внутреннего вращения, равный произведению

средних косинусов $\eta^{(1)}$ и $\eta^{(2)}$, вычисленных при учете либо только колебаний около транс-положения, либо только поворотной изомерии. Из (1) и (2) получаем

$$\frac{1}{\bar{h}^2/h_0^2} = \frac{\frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{кол}}} + \frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{пов.изом}}}}{1 + \frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{кол}}} \cdot \frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{пов.изом}}}} \approx \frac{\frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{кол}}} + \frac{1}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{пов.изом}}}}{(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{кол}} + (\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{пов.изом}}}, \quad (3)$$

где $(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{кол}}$ и $(\bar{h}^2/h_0^2)_{\text{пов.изом}}$ характеризуют размеры цепей при действии лишь одного механизма гибкости. Из формулы (3) следует, что если амплитуда крутильных колебаний невелика, так что

$$\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} \ll \left(\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} \right)_{\text{кол}}, \quad (4)$$

то

$$\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} \approx \left(\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} \right)_{\text{пов.изом}}, \quad (5)$$

т. е. достаточно учитывать лишь поворотно-изомерный механизм гибкости, рассматривая при этом усредненные по колебаниям значения углов внутреннего вращения. При разумных значениях $\phi < 30^\circ$ [5, 6, 8] условие (4) всегда выполняется, поэтому в дальнейшем мы при расчете конформационных характеристик синдиотактических молекул будем пользоваться формулой (5) и аналогичными выражениями для дипольного момента и оптической анизотропии цепи.

Расчет размеров и дипольных моментов синдиотактических макромолекул

Расчет конформационных характеристик макромолекул, представляющих собой линейные кооперативные системы, может проводиться [6] либо с непосредственным использованием методов модели Изинга, либо путем моделирования рассматриваемой системы цепью Маркова и использования аппарата цепей Маркова. При расчете [8] размеров и дипольных моментов изотактических цепей мы использовали первую из указанных схем расчета. В настоящей работе мы используем вторую схему. Средний квадрат векторной характеристики \vec{R} молекулы гомополимера представляется при этом в виде

$$\vec{R}^2 = nr^2[2SAE\{\vec{P}_a(\mathbf{e}, (I - \Phi)^{-1}\mathbf{e})\} - 1], \quad (6)$$

где $\vec{r} = r\mathbf{e}$ — векторная характеристика мономерной единицы, n — степень полимеризации, P_a — диагональная матрица с элементами, равными априорным вероятностям w_α конформаций мономерных единиц, $\Phi = PS$ — гиперматрица, представляющая собой произведение матрицы P с элементами, равными условным вероятностям $w_{\alpha \rightarrow \beta}$ перехода между всевозможными конформациями соседних мономерных единиц на квазидиагональную гиперматрицу S , элементами которой являются матрицы $S^{(\beta)}$ косинусов углов между осями локальных систем координат, связанных с соседними мономерными единицами. Знак SAE означает суммирование по всем элементам матрицы.

Как уже отмечалось, анализ внутримолекулярных взаимодействий в синдиотактических цепях показывает [1–6], что вероятность последовательности двух свернутых конформаций в соседних мономерных единицах весьма мала. Поэтому мы, приписав индекс 1 близкой к *транс*-конформации, а индекс 2 — свернутой конформации, положим $w_{2 \rightarrow 2} = 0$ и $w_{2 \rightarrow 1} = 1$. Матрицы P_a и P будут содержать при этом единственный параметр $w = w_{1 \rightarrow 1} = 1 - w_{1 \rightarrow 2}$, связанный с разностью энергии ΔU мономерных единиц в конформациях 2 и 1 при условии, что соседние (с обеих сторон) мономерные единицы имеют конформации 1:

$$w = \frac{2}{1 + \gamma / 1 + 4e^{-\Delta U/kT}}. \quad (7)$$

Отметим, что использование в этом случае аппарата цепей Маркова удобно, в частности, из-за того, что один из элементов матрицы P равен нулю. Элементы матрицы P_a имеют вид $w_1 = 1 / (2 - w)$, $w_2 = (1 - w) / (2 - w)$, а среднее число мономерных единиц в почти плоском отрезке цепи равно $v_1 = 1 / (1 - w)$.

Рассмотрим сначала влияние на размеры и дипольные моменты крутых колебаний звеньев около *транс*-расположения. Как было показано [5, 6], эти колебания осуществляются в интервале 20–30° лишь в сторону отрицательных углов, поэтому средние значения углов для почти плоской конформации отличны от нуля.

Введем системы координат, связанные со стереоструктурой мономерных единиц. Тогда для синдиотактической молекулы будут чередоваться левые и правые системы координат, а матрицы $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$ будут представлять собой матрицы вращения с отражением, т. е. ортонормированные матрицы с определителем $D = -1$. Если ось Z системы координат, связанной с мономерной единицей $--\text{CH}_2--\text{CHR}--\text{CH}_2--$, направлена по вектору длины мономерной единицы, ось X лежит в плоскости связей главной цепи и направление осей X и Y таково, что проекции связи $-\text{C}-\text{R}$ на эти оси положительны, то матрица $S^{(2)} = S(-120, -120)$ имеет лишь три отличных от нуля элемента $S_{11}^{(2)} = S_{23}^{(2)} = -S_{32}^{(2)} = -1$. При определении \bar{h}^2 и $\bar{\mu}^2$ по формуле (6) мы вычисляем определители 6-го и 5-го порядков, пользуясь связью между элементами матрицы $S^{(1)}$, следующей из ее ортонормированности и из равенства $D(S^{(1)}) = -1$. В частности, мы используем условие $\Delta_{ik}^{(1)} = -S_{ik}^{(1)}$, где $\Delta_{ik}^{(1)}$ — алгебраическое дополнение элемента ik , а также равенство $1 + S_{11} + S_{22} - S_{33} = 0$. В результате вычислений находим

$$\frac{\bar{h}^2}{nd_t^2} = \frac{\frac{1 + S_{11}^{(1)}}{2} \frac{2 - w}{w} + (1 + S_{23}^{(1)}) \frac{w}{2 - w}}{1 - w - S_{23}^{(1)} + (1 - S_{33}^{(1)}) \frac{w}{1 - w}}, \quad (8)$$

$$\frac{\bar{\mu}^2}{nm^2} = \frac{w}{2 - w} \frac{1 + S_{23}^{(1)}}{1 - w - S_{23}^{(1)} + (1 - S_{33}^{(1)}) \frac{w}{1 - w}} \sin^2 \frac{\beta + \psi}{2}, \quad (9)$$

где d_t — длина мономерной единицы в плоской *транс*-цепи, \vec{m} — дипольный момент мономерной единицы, лежащий в плоскости XY под углом $(\pi - \beta) / 2$ к оси X

$$\cos \psi = \frac{S_{11}^{(1)} - S_{23}^{(1)}}{1 + S_{23}^{(1)}}, \quad (10)$$

$$\sin \psi = \frac{S_{12}^{(1)} + S_{13}^{(1)}}{1 + S_{23}^{(1)}}$$

Подставляя выражения [6] элементов матрицы $S^{(1)}$ через углы внутреннего вращения (φ_0, φ_0) , находим при тетраэдрических валентных углах в цепи:

$$\bar{h}^2 = \frac{8}{3} nl^2 \frac{(1+2 \cos \varphi_0)^2 \frac{2-w}{w} + \left[1 + \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0) \right] \frac{w}{2-w}}{1-w - \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0) + \frac{4}{9} (1 - \cos \varphi_0)^2 \frac{w}{1-w}}, \quad (11)$$

$$\bar{\mu}^2 = nm^2 \frac{w}{2-w} \frac{\left[1 + \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0) \right] \sin^2 \frac{\beta + \psi}{2}}{1-w - \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0) + \frac{4}{9} (1 - \cos \varphi_0)^2 \frac{w}{1-w}}, \quad (12)$$

$$\cos \psi = \frac{-1 + \frac{2}{9} (1+2 \cos \varphi_0)^2 - \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0)}{1 + \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0)}, \quad (13)$$

$$\sin \psi = 2 \frac{\sqrt{2}}{9} (1+2 \cos \varphi_0) \frac{\sqrt{3} \sin \varphi_0 + (1 - \cos \varphi_0)}{1 + \frac{4\sqrt{3}}{9} \sin \varphi_0 (1 - \cos \varphi_0)} \quad (14)$$

(l — длина связи С—С).

При $\varphi_0 = 0$ и $\pi - \beta = 109^\circ 30'$ формулы (11)–(14) переходят в полученные ранее [1, 3, 4, 6] для синдиотактических цепей с конформациями мономерных единиц $(0, 0^\circ)$ и $(-120, -120^\circ)$ при запрете последовательности свернутых конформаций в соседних мономерных единицах.

На рисунке представлены зависимости $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{\mu}^2 / nm^2)^{1/2}$, где $\bar{h}_0^2 = 4nl^2$ — размеры цепи при свободном вращении от $w_{1 \rightarrow 2} = 1 - w$, и $\Delta U / kT$ при значениях $\varphi_0 = 0, -15$ и -30° . Видно, что асимметричные колебания около транс-положений звеньев приводят к дополнительному скручиванию цепи и уменьшению ее дипольного момента. Теория согла-суется с экспериментальными данными (см. [6]) для атактических молекул $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} \simeq 2$ и $(\bar{\mu}^2 / nm^2)^{1/2} \simeq 0,6$ при $\Delta U / kT \sim 1$, что соответствует численной оценке ΔU для поли-1,2-бутадиена на основе потенциалов внутримолекулярного взаимодействия [5, 6].

Аналогичным образом было рассмотрено влияние крутильных колебаний звеньев в конформации $(-120, -120^\circ)$ при предположении об отсутствии колебаний в конформации $(0, 0^\circ)$. При этом в матрице $S^{(1)}$ отличными от нуля были лишь элементы $S_{11}^{(1)} = -S_{22}^{(1)} = S_{33}^{(1)} = 1$. В результате расчета по формуле (6) оказалось

$$\frac{\bar{h}^2}{nd_l^2} = \frac{1}{1-w} \left[\frac{2-w}{w} \frac{S_{33}^{(2)} - S_{11}^{(2)}}{1-S_{33}^{(2)}} + \frac{w}{2-w} \right], \quad (15)$$

$$\frac{\bar{\mu}^2}{nm^2} = \frac{w}{(1-w)(2-w)} \sin^2 \frac{\beta}{2}. \quad (16)$$

Интересно отметить, что дипольный момент синдиотактической макромолекулы с конформациями $(0, 0^\circ)$ и $(-\varphi, -\varphi)$ не зависит от значения угла φ (разумеется, при $\varphi \neq 0$). Поскольку крутильные колебания звеньев для свернутых конформаций мономерных единиц осуществляют-

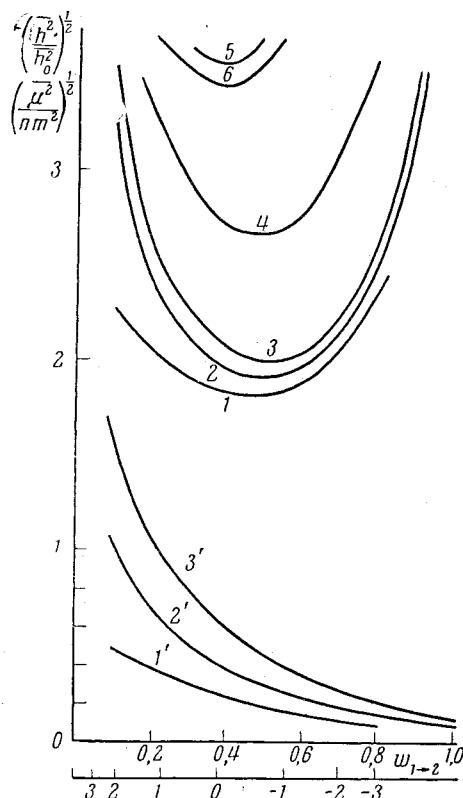
ся в сторону углов, по абсолютной величине меньших 120° [5, 6], средние значения $\varphi < 120^\circ$. На рисунке представлена зависимость \bar{h}^2 от $1 - w$ для цепи с поворотными изомерами мономерных единиц $(0, 0^\circ)$ и $(-105, -105^\circ)$. Видно, что отклонение φ от 120° приводит к существенному возрастанию \bar{h}^2 , так что величина $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ оказывается больше экспериментальной при любых значениях w . На рисунке приведены также зависимости \bar{h}^2 от $1 - w$ для цепей с поворотными изомерами $(-30, -30^\circ)$ и $(-90, -90^\circ)$, рассчитанные на электронной счетной машине Вычислительного центра АН АрмССР *.

На кривых рисунка приведены значения \bar{h}^2 при учете свободных колебаний звеньев в интервале углов $2\delta\varphi = 60^\circ$ около средних значений [6, 8]. Из рисунка видно, что экспериментальная величина $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ свидетельствует об отсутствии сдвига средних значений углов внутреннего вращения φ в свернутой конформации в сторону $\varphi < 120^\circ$.

Средняя оптическая анизотропия макромолекул

Как уже отмечалось, средняя оптическая анизотропия ΔA синдиотактической молекулы с конформациями мономерных единиц $(0, 0^\circ)$ и $(-120, -120^\circ)$ оказывается пропорциональной степени полимеризации цепи, а не числу мономерных единиц в статистическом сегменте, как это наблюдается на опыте. Мы приближенно учли влияние на ΔA асимметричных крутильных колебаний звеньев в трансконформации мономерной единицы, приводящих к отличию средних значений углов внутреннего вращения в этой конформации от нуля.

Расчет средней оптической анизотропии цепи производился по формуле $\Delta A = \sum K_{rs} a_{rs}$, где a_{rs} — компоненты тензора поляризуемости мономерной единицы в собственной локальной системе координат, а K_{rs} — коэффициенты, являющиеся функцией условий внутреннего вращения в цепи, метод расчета которых был развит в работах [9—11]. Мы находили K_{rs} по уравнению, эквивалентному уравнению (25) работы [11], но относящемуся к случаю, когда усреднение производится не на основе модели Изинга, а при помощи аппарата цепей Маркова (ср. уравнение (6) настоящей работы). Вычисление K_{rs} при использовании любого из указанных аппаратов со-



Зависимость $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ (кривые 1—6) и $(\mu^2 / nm^2)^{1/2}$ (кривые 1'—3') от $w_{1-2} = 1 - w$ и $\Delta U / kT$.

Средние значения углов внутреннего вращения: 1, 1'; 2, 2' и 3, 3' — (φ_0, φ_0) и $(-120, -120^\circ)$; 1, 1' — $\varphi_0 = 0^\circ$; 2, 2' — $\varphi_0 = -15^\circ$; 3, 3' — $\varphi_0 = -30^\circ$; 4 — $(0, 0^\circ)$, $(-105, -105^\circ)$; 5 — $(-30, -30^\circ)$, $(-90, -90^\circ)$; 6 — то же с учетом колебаний звеньев около средних значений в интервале углов $2\delta\varphi = 60^\circ$

* Сердечно благодарю Т. М. Бер-Микаэляна, Х. К. Брутяна, С. Л. Амбаряна и Ф. Ц. Оганесян за выполнение расчетов размеров и оптической анизотропии цепей (см. ниже), а также Н. Г. Илларионову за проведение некоторых предварительных расчетов.

дится к вычислению определителей и алгебраических дополнений матриц 6-го и 10-го порядков.

Мы провели численный расчет K_{rs} при $w = 1/2$ для малых отклонений средних значений φ_0 от нуля, раскладывая тригонометрические функции угла φ_0 в ряд и ограничиваясь старшими по φ_0 членами. Углы внутреннего вращения в свернутой конформации мономерной единицы предполагались равными ($-120; -120^\circ$), валентные углы считались тетраэдрическими. В результате расчета оказалось:

$$K_{rr} \simeq \frac{9}{80\varphi_0^2} (1 - 3\delta_{r_i}) \quad (17)$$

(δ_{r_i} — функция Кронекера). Видно, что величины K_{rr} быстро убывают по абсолютной величине с ростом φ_0 . При $\varphi_0 = 0$ $K_{rr} \rightarrow \pm\infty$, что соответствует $\Delta A \sim n$. При достаточно больших φ_0 , когда формула (17) уже не выполняется, так как необходимо учитывать следующие члены разложения, макромолекула становится существенно трехмерной системой. Для нее в этом случае, как и для всех до сих пор исследованных полимерных цепей [12, 13], должно, по-видимому, иметь место приближенное равенство длин геометрического и оптического сегментов цепи. Иными словами должны выполняться равенства [12] $\Delta A \simeq K\Delta a$ (где $\Delta a = a_{zz} - (a_{xx} - a_{yy})/2$ — оптическая анизотропия мономерной единицы в осях *транс-цепи*) и $K \simeq (3/5)\bar{h}^2 / nd_t^2$. Из сравнения величины $K = 4$ при $\varphi_0 = 0$ и $w = 1/2$ с формулой (17) следует, что при разумных значениях $\varphi_0 \sim 10-15^\circ$ $K_{zz} = K$ и средняя оптическая анизотропия синдиотактической цепи не зависит от степени полимеризации, а определяется лишь жесткостью цепи.

Значения K_{rs} для цепи с конформациями ($-30, -30^\circ$) и ($-90, -90^\circ$) были найдены путем непосредственного расчета на электронной счетной машине. Оказалось, что действительно выполняется равенство $\Delta A \simeq K\Delta a$, причем отношение чисел мономерных единиц в оптическом и геометрическом сегментах цепи $s_{\text{опт}} / s_{\text{геом}}$, определяемое по формуле

$$\frac{s_{\text{опт}}}{s_{\text{геом}}} = \frac{K}{\frac{3}{5} \frac{\bar{h}^2}{nd_t^2}},$$

равно $0,65-0,75$ для значений w от $0,4$ до $0,8$.

Выводы

1. Показано, что наряду с поворотной изомерией крутильные колебания влияют на гибкость цепей путем смещения средних значений углов внутреннего вращения от значений, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

2. Проведен расчет размеров и дипольных моментов синдиотактических молекул с учетом поворотной изомерии и крутильных колебаний и показано, что асимметричные крутильные колебания звеньев около *транс*-расположения приводят к скручиванию почти плоских отрезков цепи, содержащих в случае поли-1,2-бутадиена ~ 7 мономерных единиц.

3. Показано, что крутильные колебания звеньев в интервале углов $20-30^\circ$ достаточны для того, чтобы оптическая анизотропия синдиотактической цепи имела величины порядка анизотропии статистического сегмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.
2. G. Natta, R. Corradini, R. Gannis, Makromolek. Chem., 39, 238, 1960; J. Polymer Sci., 58, 1191, 1962.
3. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., 52, 77, 1961.
4. G. Allegra, R. Gannis, R. Corradini, Makromolek. Chem., 61, 225, 1963.
5. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 6, 1234, 1964.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, Изд. Наука, М., 1964.
7. Т. Mori, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1361, 1964.
8. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 1675, 1963.
9. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, Докл. АН СССР, 99, 935, 1954.
10. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 27, 707, 1957.
11. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомол. соед., 4, 670, 1962.
12. K. Nagai, J. Chem. Phys., 40, 2818, 1964.

DIMENTIONS, DIPOLE MOMENTS AND OPTICAL ANISOTROPIES OF SYNDIOTACTIC VINYL MAKROMOLECULES

T. M. Birshstein

Summary

By means of Markov chain method the dimentions, dipole moments and optical anisotropies of syndiotactic macromolecules of $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ type were calculated taking into account rotational isomerism and twisting vibrations. It was shown that the vibrations influence the chain folding only by means of deviations of the mean values of internal rotation angles from the positions of potential energy minimum. It was demonstrated that according to the calculations of potential energy at the vibrations of monomer units in the interval of 20–30° about trans—position in the direction of negative angles and the energy of folded conformation at the junctions between nearly flat chain sections $\sim kT$ the calculated dimentions and dipole moments of poly-1,2-butadiene are in conform to the experimental ones. The nearly flat sections of the chain contain in average 7 monomer units. The calculations show that rotational vibrations of links in the mentioned angles interval are sufficient for the chain mean optical anisotropy being of order of segment optical anisotropy value in accord with experiment. In the absence of vibrations it turns out to be proportional to the chain degree of polymerization.