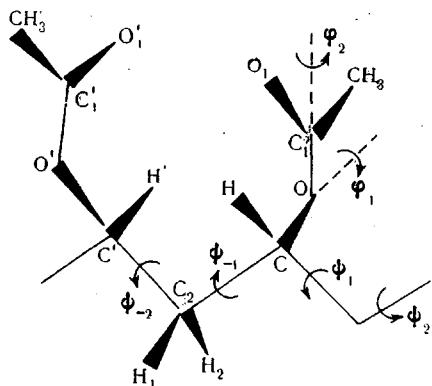


ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ И ПОЛИОРТОФОРСТИРОЛЕ

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский

Настоящая работа посвящена изложению результатов расчета потенциальных барьеров внутреннего вращения в боковом привеске некоторых полимеров, а именно поливинилацетата (ПВА) и полиортофторстирола (ПОФС), связанных в основном со стерическим отталкиванием атомов боковых радикалов и основной цепи. Кроме того, для ПОФС удается оценить вклад в величину потенциального барьера за счет взаимодействия атомов соседних цепей. Для ПВА такую оценку произвести затруднительно, так как неизвестен ближний порядок в этом полимере. Используемые полуэм-



Мономерная единица ПВА в плоской синдиотактической конформации.

связями: $O=C-O = 125^\circ$, $H-C-O = 100^\circ$, $C-O-C = 113^\circ$, угол между связями $C=C$ тетраэдрический. Длины связи взяты из работы [3].

Мы рассматриваем вращение боковой группы на «фоне» фиксированной конформации основной цепи (ср. [1]). Для расчета выбраны конформации соседних боковых групп, изображенные на схеме, которые, как показывает анализ работ [3—5], наиболее вероятны. Как видно из рисунка, вращение в боковом привеске ПВА может происходить вокруг связей $C-O$ и $O-C_1$, отвечающих углам поворота ϕ_1 и ϕ_2 соответственно. Заторможенность вращения ϕ_2 зависит от выбора равновесного положения ϕ_1 . Произведены расчеты для вращения боковой группы для трех конформаций полимеров: А — плоской синдиотактической, В — свернутой синдиотактической, определяемой углами внутреннего вращения $(-120, -120^\circ)$, и С — свернутой изотактической $(120, 0^\circ)$. Все они, как показано в работе [6], наиболее устойчивы в полимерах типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR})_n$.

Вращение вокруг связи $C-O$ в конформации А практически невозможно из-за сильного взаимодействия как с атомом O' соседнего бокового привеска, так и с атомом H' (расчетные значения высоты барьера $U > 100 \text{ ккал/моль}$). Потенциальная кривая для случаев С и В резко асимметрична, причем высота меньшего барьера составляет $\sim 12 \text{ ккал/моль}$ (основное взаимодействие с атомами H_1 и H_2), поворот в сторону большего барьера невозможен из-за сильного взаимодействия с атомом H' и с продолжением цепи.

Вращение вокруг связи $O-C_1(\phi_2)$ рассмотрено при двух равновесных значениях ϕ_1 : $\phi_1 = 0^\circ$ и $\phi_1 = 180^\circ$, соответствующих *цикло*- и *транс*-положению связи $O-C_1$ относительно связи CH . При $\phi_1 = 0^\circ$ вращение ϕ_2 очень сильно заторможено: $U > 60 \text{ ккал/моль}$ для В и С, $U > 150^\circ \text{ ккал/моль}$

прические выражения для потенциалов взаимодействия атомов, метод и используемые физические и математические допущения расчета изложены в нашей предыдущей статье, посвященной расчету барьеров внутреннего вращения в боковых радикалах полиметилакрилата [1].

Поливинилацетат. Модель синдиотактического ПВА в плоской конформации цепи имеет следующий вид: структурные параметры для мономерной единицы ПВА получены из анализа конформаций низкомолекулярных соединений, близких к винилакетату [2]. Мы приняли следующие величины для значений углов между

для А. Строго говоря, при больших перекрываниях ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, когда энергия взаимодействия ~ 100 ккал/моль, выражения для потенциалов, используемые нами, становятся неприменимыми. В случае $\varphi_1 = 180^\circ$ в конформации А стерический вклад в барьер для вращения вокруг О—С₁ оказывается в ккал/моль, а для конформаций В и С он меньше 1 ккал/моль. Следует учитывать, конечно, что величины барьера, особенно в таких конформациях бокового привеска как $\varphi_1 = 180^\circ$, будут в значительной степени обусловлены межцепным взаимодействием, теоретическая оценка которого затруднительна.

Как показывают расчеты, величины барьера внутреннего вращения в привесках ПВА, особенно в тех случаях, когда они велики, оказываются весьма чувствительными к малым отклонениям конформации цепи от равновесной. В таблице представлена зависимость величины \bar{U} от эффективной ширины потенциальных ям (см. предыдущую работу [1]) для вращения φ_2 при $\varphi_1 = 0^\circ$ в плоской синдиотактической конформации ПВА. Как видно из таб-

лицы, повороты вокруг связей главной цепи на углы $\psi_i \sim 20^\circ$ уменьшают величину барьера до 10 ккал/моль, соответствующую экспериментально наблюдаемым величинам барьера.

Полиортогорстирол. Для оценки вклада межцепного взаимодействия в величину барьера внутреннего вращения в полимере необходимы сведения о способе взаимной упаковки цепей, т. е. о ближнем трехмерном порядке. Предположим, что ближний межцепной порядок в плотноупакованных участках аморфного полимера соответствует ближнему порядку в кристаллических полимерах, и рассмотрим в качестве примера изотактический ПОФС — один из немногих полимеров с гибкими боковыми группами, для которых имеются данные о трехмерной кристаллической структуре. К сожалению, мы не располагаем данными эксперимента по дипольно-радикальным потерям для этого полимера как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, хотя существуют данные о диэлектрических потерях в аморфном поли-2-фтор-5-метилстироле, внутрицепное взаимодействие в котором близко к внутрицепному взаимодействию в ПОФС.

Структуру мономерной единицы и общий вид кристаллической упаковки ПОФС см. в работе [7]. Проведенные расчеты показывают, что как внутрицепное взаимодействие (между Н и F атомами кольца и Н атомом соседней мономерной единицы), так и межцепное взаимодействие (между фенильными группами соседних цепей), каждое в отдельности, исключает возможность перехода фенильных колец из одного равновесного положения в другое для рассмотренной изотактической кристаллической конформации полимера ($U > 100$ ккал/моль).

Внутреннее вращение с энергиями активации $U \sim 10$ ккал/моль становится возможным при наличии крутильных колебаний большой амплитуды в цепи ($\sim 30^\circ$) и при возникновении дефектов в кристаллической структуре, при которых минимальное расстояние при поворотах между атомами Н фенильных групп соседних цепей окажется 2,4 Å, тогда как нормальное расстояние между ними 1 Å. Подобные дефекты вряд ли могут осуществляться при обычных температурах в кристаллических областях полимера, поэтому можно ожидать отсутствия дипольно-радикальных потерь в полимерах с гибкими привесками в кристаллическом состоянии. В настоящее время существуют лишь экспериментальные данные для кристаллических полимеров с жесткими боковыми группами, из которых следует, что дипольно-радикальные и дипольно-эластические потери связаны с движением

Зависимость U от эффективной ширины потенциальных ям

Ψ_{-z}°	Ψ_{-x}°	Ψ_1°	Ψ_2°	\bar{U} , ккал/моль
10	10	0	0	>80
20	20	0	0	>60
10	10	10	10	>50
30	30	0	0	~50
20	20	10	10	10
30	30	10	10	7
20	20	20	20	4
30	30	20	20	2

в аморфных областях. Поэтому представляет интерес постановка эксперимента по изучению дипольно-радикальных процессов в кристаллических полимерах с гибкими привесками.

Из полученных результатов также следует, что для полимеров рассматриваемого типа с гибкими боковыми группами, дипольно-радикальные процессы могут быть обусловлены ориентационными пересекающими, происходящими в разрыхленных участках полимера, или одновременно с разрыхлением. В стеклообразном состоянии эти процессы, вероятно, разделены: кооперативный процесс разрыхления структуры проявляется в дипольно-эластическом релаксационном процессе, а дипольно-радикальный релаксационный процесс происходит на фоне разрыхленного состояния (ср. [8]).

Полученные в этой работе, а также в работе [1] оценки величин барьеров внутреннего вращения в гибких боковых привесках для полиметилакрилата [1] и поливинилацетата могут быть использованы и даже с большим основанием при рассмотрении диэлектрических релаксационных процессов в растворах полимеров. Времена диэлектрической релаксации в растворах полимеров определяются как величиной вязкого трения движущихся участков цепи по отношению к растворителю, так и барьерами внутреннего вращения в цепи и в боковых группах.

Выводы

1. Расчет величин потенциальных барьеров внутреннего вращения в боковом привеске поливинилацетата показывает, что в плоской синдиотактической конформации величина $U_{\text{акт}} \sim 10 \text{ ккал/моль}$, соответствующая экспериментальным данным, получается при предположении о наличии вращений в главной цепи на углы $\sim 20^\circ$. В других конформациях цепи величина потенциального барьера, связанного с внутрицепным взаимодействием, близка к экспериментальной. В общем случае даже в отдельной цепи вращение в привеске должно быть коррелировано с другими вращениями.

2. Расчет, проведенный для кристаллического изотактического полиортофторстиrola, показывает, что для получения значений энергии активации $U \sim 10 \text{ ккал/моль}$ необходимо предположить существование довольно больших дефектов в кристаллической структуре полимера, т. е. дипольно-радикальные процессы в аморфных полимерах могут происходить лишь при разрыхленном ближнем порядке, отвечающем менее плотной упаковке, чем в кристаллическом полимере.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., 7, 1737, 1965.
2. Т. Укаji, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1266, 1959.
3. Н. А. Стюарт, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 1, Berlin, 1952.
4. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. М. Dougill, G. Jeffreys, Acta Crystallogr., 6, 831, 1953.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
7. G. Natta, P. Corradini, I. Bassi, Suppl. Nuovo Chimento, ser. 10, 5, 1, 1960.
8. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.