

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 3

УДК 678.01:53:678.743

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАЗЛИЧИЯХ МЕЖДУ КОНФОРМАЦИЯМИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ЦЕПИ

Ю. В. Глазковский, Ю. Г. Папулов

Конформационные изменения являются важным фактором, определяющим особенности структуры и физических свойств полимеров. Особенно существенным является изучение этих изменений в поливинилхлориде (ПВХ), проявляющем слабую склонность к кристаллизации (даже для образцов с высокой степенью синдиотактичности) и содержащем в упорядоченных областях неравновесные конформации [1]. В связи с этим большое значение имеет определение разностей энергий между конформациями, так как это дает возможность оценивать их стабильность. Однако экспериментальные данные по разностям энергий носят противоречивый характер [2—4], а теоретические расчеты [5—8] не позволяют судить об энергетических различиях между конформациями в цепях ПВХ и не отображают всего многообразия особенностей конформационной структуры в синдио- и изотактической конфигурациях. Из теоретических работ специально по ПВХ посвящены работы [5], в которой проведен расчет разности потенциальной энергии между синдио- и изотактической конфигурациями ПВХ, а также работа [8], в которой для элемента полимерной цепи вида $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)$, где X — некоторый одновалентный заместитель (X = Cl, CH₃, CN...), получены формулы для расчета разностей энергии поворотных изомеров.

Поэтому целью настоящей работы является разработка способа расчета разности энергий между конформациями в синдио- и изотактической конфигурациях ПВХ и сравнить расчетные величины с найденными экспериментально.

Метод расчета

Энергетические различия между конформациями зависят как от взаимодействия атомов, принадлежащих одной и той же цепи (внутримолекулярные взаимодействия), так и от взаимодействий атомов, принадлежащих разным цепям, а также от условий среды (межмолекулярные взаимодействия). Будем рассматривать изолированные цепочки, т. е. учитывать только внутримолекулярные взаимодействия. Ограничимся рассмотрением «шахматных» конформаций. В общем случае вращения вокруг отдельных связей C—C нельзя рассматривать как независимые. Для отображения этой особенности нужно привлекать всевозможные взаимодействия. Мы рассмотрим два приближения, в одном из которых учтем взаимодействия атомов, удаленных не далее чем через два, а во втором — взаимодействия атомов, удаленных через три*. В шахматном расположении взаимодействия ζ_{AB} распадаются на виды ζ_{AB} (*транс*) и ζ_{AB}^g (*гош*), взаимодействия v_{AB} на виды v_{AB}^{tt} , v_{AB}^{tg} , v_{AB}^{gt} (причем для одинаковых атомов $v_{AA}^{tg} = v_{AA}^{gt}$), $v_{AB}^{gg'}$, $v_{AB}^{gg''}$ (рис. 1) (A, B могут быть C, H, X).

* Взаимодействия валентно связанных атомов и атомов, удаленных через один, не выписывали, так как они при составлении разностей энергий сокращаются.

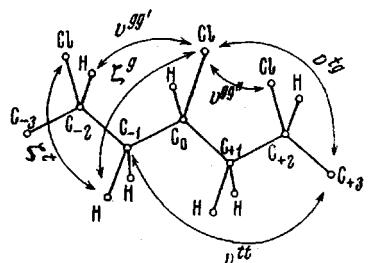


Рис. 1. Виды попарных взаимодействий атомов в фрагменте атактической поливинилхлоридной цепи

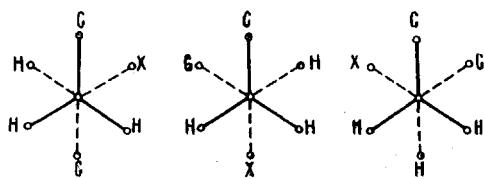
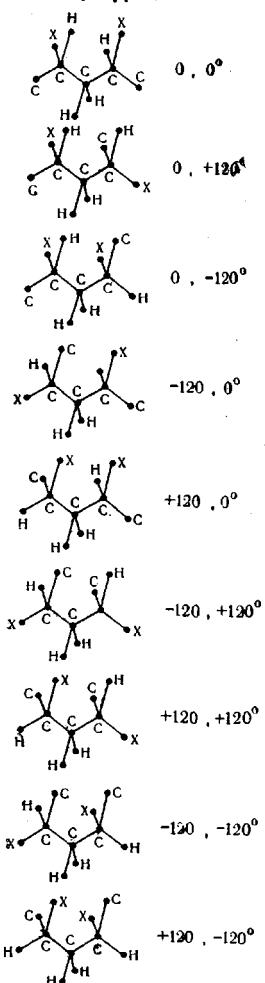


Рис. 2. Поворотные изомеры (конформации) в элементе $-\text{CH}_2\text{--CHX--}$

S-конфигурация



i-конфигурация

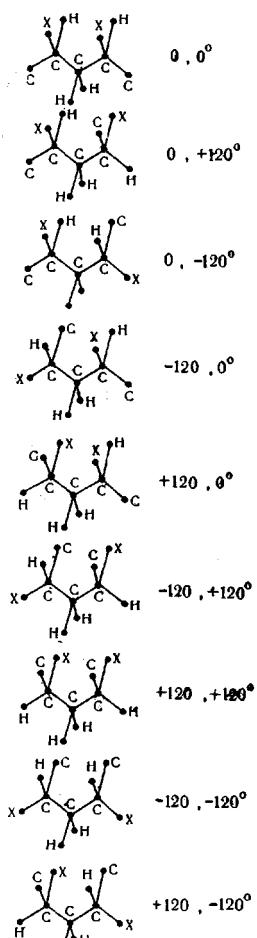


Рис. 3. Возможные конформации в синдио- и изотактической конфигурациях элемента полимерной цепи $-\text{CHX--CH}_2\text{--CHX--}$

Первое приближение. При учете взаимодействий атомов, удаленных на более чем через два, полимерная цепочка распадается на совокупности элементов вида $-\text{CH}_2\text{--CHX--}$. Энергетические различия между конформациями определяются как алгебраическая сумма разности энергий поворотных изомеров в этом элементе. На рис. 2 приведены возможные поворотные изомеры элемента вида $-\text{CH}_2\text{--CHX--}$.

— (X = Cl, CH₃CN...). Обозначив через $E_{-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(k)}$ — энергию элемента, для разностей энергий между поворотными изомерами найдем *:

$$\Delta E^{(1)} = E_{-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(2)} - E_{-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(1)} = f^{\text{HCXC}}, \quad (1)$$

$$\Delta E^{(2)} = E_{-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(3)} - E_{-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(1)} = f^{\text{HCNC}},$$

где

$$f^{\text{HCXC}} = -\zeta_{\text{CC}}^t + \zeta_{\text{CC}}^g + \zeta_{\text{CH}}^t - \zeta_{\text{CH}}^g + \zeta_{\text{CH}}^t - \zeta_{\text{CX}}^g - \zeta_{\text{HX}}^t + \zeta_{\text{HX}}^g;$$

$$f^{\text{HCNC}} = -\zeta_{\text{CC}}^t + \zeta_{\text{CC}}^g + 2\zeta_{\text{CH}}^t - 2\zeta_{\text{CH}}^g - \zeta_{\text{HH}}^t + \zeta_{\text{HH}}^g. \quad (2)$$

Второе приближение. При учете взаимодействий атомов, удаленных не далее, чем через три, полимерная цепочка, распадается на более крупные элементы вида —CHX—CH₂—CHX— (где X = Cl, CH₃, CN...).

На рис. 3 приведены все возможные конформации рассматриваемого элемента, полученные путем вращения вокруг соседних связей C—C в синдио- и изотактической конфигурациях. Как видно из этого рисунка, теоретически возможны всего по девять конформаций в каждой конфигурации, причем внутри каждой конфигурации отдельные конформации оказываются эквивалентными (в синдиотактической конфигурации эквивалентными являются конформации (0, +120°) и (−120, 0°); (0, −120°) и (+120, 0°); (+120, +120°) и (−120, −120°); в изотактической конфигурации эквивалентными являются конформации (0, +120°) и (+120, 0°); (0, −120°) и (−120, 0°); (−120, +120°) и (+120, −120°)). Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только различающиеся конформации. Представляя энергию элемента как сумму энергий попарных взаимодействий атомов, легко показать, что разности энергий между конформациями будут выражаться через взаимодействия атомов, удаленных через два и три атома цепи. Если через $E_{-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(k)}$ обозначить энергию k -й конформации ($K = 1, 2, \dots, 9$), то разности энергий будут определяться как

$$\Delta E^{(k)} = E_{-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(k)} - E_{-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}}^{(1)},$$

т. е. как разность между k -й конформацией и 1-й, причем за исходную конформацию для синдио- и изотактической конфигураций принята конформация (0, 0°). Далее, введя обозначения $\Delta E_2^{(k)}$, $\Delta E_3^{(k)}$ ($k = 1, 2, \dots, 8$) для частей разностей энергий, соответствующих взаимодействиям атомов, удаленных через два и три, мы получим для синдиотактической конфигурации следующие выражения:

$$\Delta E_S^{(k)} = \Delta E_{S2}^{(k)} + \Delta E_{S3}^{(k)},$$

где

$$\Delta E_{S2}^{(1)} = \Delta E_{S2}^{(3)} = f^{\text{HCXC}};$$

$$\Delta E_{S2}^{(2)} = \Delta E_{S2}^{(4)} = f^{\text{HCNC}};$$

$$\Delta E_{S2}^{(5)} = 2f^{\text{HCXC}};$$

$$\Delta E_{S2}^{(6)} = \Delta E_{S2}^{(7)} = f^{\text{HCNC}} + f^{\text{HCXC}};$$

$$\Delta E_{S2}^{(8)} = 2f^{\text{HCNC}};$$

$$\Delta E_{S3}^{(1)} = \Delta E_{S3}^{(3)} = -a_{1(\text{HX})}^{tg} + a_{1(\text{HX})}^{gg'} + a_{2(\text{HX})}^{gg'} - a_{2(\text{HX})}^{gg''} - a_{1(\text{CX})}^{tt} +$$

$$+ a_{2(\text{CX})}^{tg} - a_{2(\text{CX})}^{gg'} + a_{1(\text{CH})}^{tg} - a_{1(\text{CH})}^{gg''};$$

$$\Delta E_{S3}^{(2)} = \Delta E_{S3}^{(4)} = -a_{1(\text{HX})}^{gt} + a_{1(\text{HX})}^{gg'} - a_{1(\text{HX})}^{gg''} + a_{2(\text{HX})}^{gg'} + a_{1(\text{CX})}^{tg} -$$

$$- a_{2(\text{CX})}^{gg''} + 2a_{1(\text{CH})}^{tg} - a_{1(\text{CH})}^{gg'} - a_{2(\text{CH})}^{gg''};$$

$$\Delta E_{S3}^{(5)} = 2(-a_{1(\text{HX})}^{tg} + a_{1(\text{HX})}^{gg'}) - a_{1(\text{CX})}^{tt} + 2(a_{1(\text{CX})}^{tg} - a_{1(\text{CX})}^{gt}) +$$

$$+ a_{1(\text{CX})}^{gg''} + a_{2(\text{CX})}^{tt} - a_{2(\text{CX})}^{gg''} + 2(a_{1(\text{CH})}^{tg} - a_{1(\text{CH})}^{gg'});$$

* В работе [8] постоянная f^{HCXC} обозначена как $-f^{\text{(HX)}}$, а постоянная f^{HCNC} — как $f^{\text{(HN)}}$.

$$\begin{aligned}\Delta E_{S3}^{(6)} = \Delta E_{S3}^{(7)} &= -a_{1(HX)}^{tt} + a_{2(HX)}^{gg'} + a_{1(CX)}^{tg} - a_{1(CX)}^{gt} + a_{1(CX)}^{gg'} + a_{2(CX)}^{tg} - \\ &- a_{2(CX)}^{gg'} - a_{2(CX)}^{gg''} + a_{1(CH)}^{tt} + 2a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gt} - a_{1(CH)}^{gg''} - a_{2(CH)}^{tt}; \\ \Delta E_{S3}^{(8)} &= 2(-a_{2(HX)}^{gt} + a_{2(HX)}^{gg'}) + 2(a_{2(CX)}^{tg} - a_{2(CX)}^{gt}) + a_{1(CH)}^{tt} + \\ &+ 2(a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gt}) - a_{1(CH)}^{gg''} - a_{2(CH)}^{tt} + a_{2(CH)}^{gg'}.\end{aligned}$$

Выражения для разности энергий между конформациями в изотактической конфигурации имеют вид:

$$\Delta E_i^{(k)} = \Delta E_{i2}^{(k)} + \Delta E_{i3}^{(k)},$$

где

$$\begin{aligned}\Delta E_{i2}^{(4)} &= \Delta E_{i2}^{(4)} = f^{HCNC}; \\ \Delta E_{i2}^{(2)} &= \Delta E_{i2}^{(3)} = f^{HCXC}; \\ \Delta E_{i2}^{(5)} &= \Delta E_{i2}^{(8)} = f^{HCNC} + f^{HCXC}, \\ \Delta E_{i2}^{(6)} &= 2f^{HCNC}, \\ \Delta E_{i2}^{(7)} &= 2f^{HCXC}, \\ \Delta E_{i3}^{(2)} &= \Delta E_{i3}^{(3)} = -a_{1(HX)}^{tg} + a_{1(HX)}^{gg''} - a_{2(HX)}^{gt} + a_{2(HX)}^{gg''} + a_{2(CX)}^{tg} - a_{2(CX)}^{gg'} + \\ &+ a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gg''} - a_{2(CH)}^{tt} + a_{2(CH)}^{tg}, \\ \Delta E_{i3}^{(2)} &= \Delta E_{i3}^{(3)} = -a_{1(HX)}^{tg} + a_{1(HX)}^{gg''} - a_{2(HX)}^{gg'} + a_{2(HX)}^{gg''} - a_{1(CX)}^{tt} + a_{1(CX)}^{tg} + \\ &+ a_{2(CX)}^{tg} - a_{2(CX)}^{gg'} + a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gg'}, \\ \Delta E_{i3}^{(5)} &= \Delta E_{i3}^{(8)} = -a_{2(HX)}^{tt} + a_{2(HX)}^{gg''} - a_{1(CX)}^{tt} + a_{1(CX)}^{gg''} + a_{2(CX)}^{tg} + 2a_{2(CX)}^{tg} - \\ &- a_{2(CX)}^{gt} - a_{2(CX)}^{gg''} + 2a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gt} - a_{1(CH)}^{gg'} - a_{2(CH)}^{gg'}, \\ \Delta E_{i3}^{(6)} &= 2(a_{2(HX)}^{gg''} - a_{2(HX)}^{gt}) + 2(a_{2(CX)}^{tg} - a_{2(CX)}^{gt}) + a_{1(CH)}^{tt} + \\ &+ 2(a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gt}) - a_{1(CH)}^{gg'} - a_{2(CH)}^{tt} + a_{2(CH)}^{gg'}, \\ \Delta E_{i3}^{(7)} &= 2(a_{1(HX)}^{gg''} - a_{1(HX)}^{tg}) - a_{1(CX)}^{tt} + 2(a_{1(CX)}^{tg} - a_{1(CX)}^{gt}) + \\ &+ a_{1(CX)}^{gg'} + 2(a_{1(CH)}^{tg} - a_{1(CH)}^{gt}) + a_{2(CX)}^{tt} - a_{2(CX)}^{gg'},\end{aligned}$$

где f^{HCXC} и f^{HCNC} определяются согласно равенству (2), а постоянные, содержащие взаимодействия атомов через три, выражаются:

$$\begin{aligned}a_{1(HX)}^{tt} &= v_{HH}^{tt} - v_{HX}^{tt}; \quad a_{2(HX)}^{tt} = -v_{HX}^{tt} + v_{XX}^{tt}; \\ a_{1(CX)}^{tt} &= v_{CC}^{tt} - v_{CX}^{tt}; \quad a_{2(CX)}^{tt} = -v_{CX}^{tt} + v_{XX}^{tt}; \\ a_{1(CH)}^{tt} &= -v_{CH}^{tt} + v_{HH}^{tt}; \\ a_{2(CH)}^{tt} &= a_{1(CX)}^{tt} + a_{1(CH)}^{tt} - a_{1(HX)}^{tt} + a_{2(HX)}^{tt} - a_{2(CX)}^{tt},\end{aligned}\tag{3}$$

и т. д. для tg , gt , gg' и gg'' .

Из полученных соотношений видно, что если в искомых разностях энергий не брать во внимание компоненту $\Delta E_3^{(k)}$ (полученную с учетом взаимодействий атомов, удаленных не далее, чем через три), то исключается возможность определения энер-

гетических различий между конформациями обоих конфигураций (например, $\Delta E_{S2}^{(1)} = \Delta E_{i2}^{(2)}$; $\Delta E_{S2}^{(2)} = \Delta E_{i2}^{(1)}$; $\Delta E_{S2}^{(5)} = \Delta E_{i2}^{(7)}$; $\Delta E_{S2}^{(6)} = \Delta E_{i2}^{(5)}$, $\Delta E_{S2}^{(8)} = \Delta E_{i2}^{(6)}$).

Это означает, что при расчете разностей энергий существенным является учет более далеких взаимодействий атомов по цепи. Таким образом, разности энергий между конформациями в синдио- и изотактической конфигурациях в элементе $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ выражаются через постоянные (2) и (3), которые, в свою очередь, выражаются через попарные взаимодействия атомов.

Результаты

Постоянные (2) и (3), через которые выражаются разности энергий между конформациями ПВХ в общем случае могут быть определены двумя путями: 1) через экспериментальные разности энергий для соединений, близких по химической структуре к отдельным фрагментам ПВХ; 2) через непосредственный расчет взаимодействий атомов с использованием полуэмпирических потенциалов.

К сожалению, отсутствие в литературе экспериментальных данных по разностям энергий для соединений, близких к элементу цепи ПВХ ($-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$), затрудняет определение постоянных, выраженных через взаимодействия атомов, удаленных по цепи через три атома. Поэтому по первому пути мы смогли рассчитать лишь постоянные $f^{\text{HC}\text{C}}$, $f^{\text{HC}\text{C}}$, характеризующие взаимодействия атомов, удаленных не далее, чем через два атома, и получить значение ΔE между двумя синдиотактическими конформациями ПВХ. Из рис. 1 видно, что вращение вокруг связи $\text{C}_{-1}-\text{C}_0$ соответствует вращению вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи в элементе $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)$. Как следует из формулы (1) разность энергий поворотных изомеров в этом элементе ($\text{X}=\text{C}$), соответствующая повороту на $+120^\circ$ вокруг $\text{C}_{-1}-\text{C}_0$ связи, равна

$$\begin{aligned} \Delta E_{(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)}^{(1)} = f^{\text{HCClC}} = & -\zeta_{\text{CC}}^t + \zeta_{\text{CC}}^g + \zeta_{\text{CH}}^t - \zeta_{\text{CH}}^g + \\ & + \zeta_{\text{CCl}}^t - \zeta_{\text{CCl}}^g - \zeta_{\text{HCl}}^t + \zeta_{\text{HCl}}^g. \end{aligned}$$

Как можно показать из [9]

$$f^{\text{HCClC}} = \frac{1}{2} (-f^{\text{HCl}} + f^{\text{HC}} + f^{\text{ClC}}),$$

где

$$\begin{aligned} f^{\text{HCl}} &= -\zeta_{\text{HH}}^t + \zeta_{\text{HH}}^g + 2\zeta_{\text{HCl}}^t - \zeta_{\text{HCl}}^g - \zeta_{\text{ClCl}}^t + \zeta_{\text{ClCl}}^g; \\ f^{\text{HC}} &= -\zeta_{\text{HH}}^t + \zeta_{\text{HH}}^g + 2\zeta_{\text{CH}}^t - 2\zeta_{\text{CH}}^g - \zeta_{\text{CC}}^t + \zeta_{\text{CC}}^g; \\ f^{\text{ClC}} &= -\zeta_{\text{ClCl}}^t + \zeta_{\text{ClCl}}^g + 2\zeta_{\text{CCl}}^t - 2\zeta_{\text{CCl}}^g - \zeta_{\text{CC}}^t + \zeta_{\text{CC}}^g. \end{aligned}$$

Постоянная f^{HCl} равна приблизительно разности энергий поворотных изомеров в 1,2-дихлорэтане, f^{HC} — разности энергий в *n*-бутане, f^{ClC} — в 2,3-дихлор-2,3-диметилбутане. По данным [10] разности энергий поворотных изомеров перечисленных молекул (в газовой фазе) соответственно равны 1,2; 0,8; 1,3 ккал/моль. Используя эти данные для $\Delta E_{(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)}$, соответствующей разности энергий между конформациями в синдиотактической конфигурации ПВХ, находим значение 0,45 ккал/моль. Вращение вокруг связи $\text{C}_{-1}-\text{C}_0$ (рис. 1) на -120° дает изомер, разность энергии которого с исходным равна $\Delta E^{(2)}$ в (1). Постоянная $f^{\text{HC}\text{C}}$ равна приблизительно разности энергий поворотных изомеров в *n*-бутане, т. е. 0,8 ккал/моль.

При расчете постоянных по второму пути (через взаимодействия атомов) нужно знать величины стерического и электростатического эффектов. Для оценки стерического эффекта (пространственное ван-дер-ваальсовое притяжение и отталкивание валентно несвязанных атомов) в литературе предложено значительное число потенциалов [11—18], многие из которых

имеют вид $v = Ke^{-ar} - K'r^{-6}$; $v = Ae^{-\beta r} - Be^{-2\beta r}$. Значения параметров K , K' , a , A , B , β (которые устанавливаются из вторых вириальных коэффициентов, кристаллохимических, термодинамических или спектральных данных) согласно разным авторам приведены в табл. 1.

Что касается потенциалов взаимодействия между разными атомами, то они рассчитываются на основании комбинационного правила [19—21]. В соответствии с этим правилом параметры (K , K' , A , B) для потенциалов

Таблица 1

Значения параметров в потенциалах взаимодействия по литературным данным

Взаимо- действующие атомы	Параметры			Литература	Параметры			Лите- ратура
	$K \cdot 10^{-3}$, ккал/моль	$K' \cdot 10^{-3}$, ккал/моль $\cdot \text{см}^{-48}$	$a \cdot 10^{-6}$, см^{-1}		$A \cdot 10^{-3}$, ккал/моль	$B \cdot 10^{-3}$, ккал/моль	$\beta \cdot 10^{-3}$, см^{-1}	
H...H	1,8582	44,76	3,0708	[11, 12]	0,9232	1,951	1,944	[18]
	30	43	5,0	[13, 14]				
	35	18	5,7	[15]				
	66	49	4,1	[17]				
C...C	27,39	2942	3,329	[11]	7,024	144,56	2,834	[18]
	37	330	3,6	[13, 14]				
	40	350	3,6	[16]				
Cl...Cl	220,8	1430	3,621	[11, 12]	6,442	179,20	2,022	[18]

рассчитываются как среднее геометрическое из соответствующих параметров для потенциалов взаимодействия одинаковых атомов, а параметры a , β — как среднее арифметическое. Электростатический эффект рассчитывался по закону Кулона на основании взаимодействия диполь — диполь. При этом предполагается, что дипольный момент для всей мономерной единицы сконцентрирован в диполе углерод — хлор, и заряды расположены у атомных ядер. Для случая поливинилхлорида электростатический эффект вычислялся по формулам:

$$E^{tt} = q_{\text{эф}}^2 \left(\frac{1}{r_{\text{CCl}}^{tt}} + \frac{1}{r_{\text{CC}}^{tt}} - \frac{2}{r_{\text{CCl}}^t} \right);$$

$$E^{tg} = q_{\text{эф}}^2 \left(\frac{1}{r_{\text{CCl}}^{tg}} + \frac{1}{r_{\text{CC}}^{tg}} - \frac{1}{r_{\text{CCl}}^t} - \frac{1}{r_{\text{CCl}}^g} \right);$$

$$E^{gg'} = q_{\text{эф}}^2 \left(\frac{1}{r_{\text{CCl}}^{gg'}} + \frac{1}{r_{\text{CC}}^{gg'}} - \frac{2}{r_{\text{CCl}}^g} \right);$$

$$E^{gg''} = q_{\text{эф}}^2 \left(\frac{1}{r_{\text{CCl}}^{gg''}} + \frac{1}{r_{\text{CC}}^{gg''}} - \frac{2}{r_{\text{CCl}}^g} \right),$$

где $q_{\text{эф}}$ — эффективный заряд, r_{CCl}^{tt} , r_{CCl}^{tg} , $r_{\text{CCl}}^{gg'}$, $r_{\text{CCl}}^{gg''}$ — расстояния между атомами хлора, r_{CC} — расстояние между атомами углерода, принадлежащими разным диполям, r_{CCl}^t , r_{CCl}^g — расстояния между атомами углерода и несвязанного хлора.

Эффективный заряд рассчитывался как отношение дипольного момента связи к ее длине, причем значение дипольного момента было взято из хлористого метила равным 1,76 (Д) [22]. Расстояния между валентно не связанными атомами, удаленными через два и три атома, вычислялись на электронной машине «Проминь»*. При вычислении расстояний использовали следующие значения длин связей в (Å) и углов [11, 12]: $r_{\text{C}-\text{C}_0} = 1,54$; $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,09$; $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,76$, валентный угол $\theta = 109^\circ 28'$, азимутальные углы $Y = 180^\circ$ для транс- и $Y = 60^\circ$ для гош (табл. 2).

* Вычисления выполнял И. С. Сенчило, за что мы выражаем ему благодарность.

Таблица 2

Расстояния между атомами в Å, удаленными через два и три атома в цепи элемента типа (—CHCl—CH₂—CHCl—)

Взаимодействующие атомы	Расстояния между атомами в соответствующих положениях						
	<i>r</i> _{X Y₂} ^t	<i>r</i> _{X Y₂} ^g	<i>r</i> _{X Y₃} ^{tt}	<i>r</i> _{X Y₃} ^{tg}	<i>r</i> _{X Y₃} ^{gt}	<i>r</i> _{X Y₃} ^{gg'}	<i>r</i> _{X Y₃} ^{gg}
Cl...Cl	4,29	3,17	5,39	4,67	4,67	2,52	3,81
C...C	3,87	2,95	5,036	4,36	4,36	2,52	3,55
H...H	3,06	2,49	4,29	3,74	3,74	2,52	3,08
Cl...C	4,07	3,06	5,22	4,47	4,57	2,53	3,69
Cl...H	3,66	2,87	4,85	4,04	4,38	2,61	3,45
C...H	3,46	2,73	4,67	4,17	3,93	2,56	3,32

Таблица 3

Значения стерического и электростатического эффектов и полная величина разности энергий поворотных изомеров в ккал/моль в некоторых из X-замещенных этапа

Молекула	$\Delta E_{\text{стэр}}$, с использованием потенциала H...H по					$\Delta E_{\text{эл}}$	Полная величина энергии, опыт [10]
	[11, 12]	[13, 14]	[15]	[17]	[18]		
CH ₂ Cl—CH ₂ Cl	-0,15	1,07	1,23	0,25	1,34	1,34	1,2
CH ₃ CH ₂ —CH ₂ CH ₃ с использованием потенциала C...C							
a) по [11, 12]	-3,88	6,76	8,43	-2,37			
b) по [13, 14]	-0,15	0,44	0,51	0,50	{ 0,26	-	0,8
v) по [16]	-0,20	0,42	0,56	0,46			

Таблица 4
Расчетные значения разностей энергий между конформациями цепи ПВХ в ккал/моль

Синдиотактическая конфигурация					Изотактическая конфигурация				
искомая разность энергии $\Delta E_S^{(k)}$	$\Delta E_{S2}^{\text{стэр}}$	$\Delta E_{S3}^{\text{стэр}}$	$\Delta E_{S3}^{\text{эл}}$	общая энергия	искомая разность энергии $\Delta E_i^{(k)}$	$\Delta E_{i2}^{\text{стэр}}$	$\Delta E_{i3}^{\text{стэр}}$	$\Delta E_{i3}^{\text{эл}}$	общая энергия
$\Delta E_S^{(1)} = \Delta E_S^{(3)}$	-0,29	7,56	0,45	7,72	$\Delta E_i^{(1)} = \Delta E_i^{(4)}$	0,56	-12,57	-1,97	-13,98
$\Delta E_S^{(2)} = \Delta E_S^{(4)}$	0,56	20,21	1,97	22,74	$\Delta E_i^{(2)} = \Delta E_i^{(3)}$	-0,29	-20,08	-1,52	-21,89
$\Delta E_S^{(5)} = \Delta E_S^{(6)}$	-0,59	0,04	1,56	1,01	$\Delta E_i^{(5)} = \Delta E_i^{(8)}$	0,27	-12,58	-1,52	-13,83
$\Delta E_S^{(6)} = \Delta E_S^{(7)}$	0,27	3,27	0,45	3,99	$\Delta E_i^{(6)} = \Delta E_i^{(7)}$	1,12	3,35	—	4,47
$\Delta E_S^{(8)} = \Delta E_S^{(9)}$	1,12	15,25	—	16,36	$\Delta E_i^{(7)}$	-0,59	-16,89	-0,41	-17,89

Однако, как видно из табл. 1, для H...H и C...C-взаимодействий предложено несколько потенциалов, и с целью отбора наилучших мы провели предварительный расчет разностей энергий поворотных изомеров некоторых X-замещенных этапа (табл. 3).

Исходя из данных табл. 3, для окончательного расчета мы выбрали комбинации потенциалов Хилл (H...H) — Кроуэлл (C...C) в сочетании с потенциалами взаимодействия галоидных атомов по Мейсону и Кривому [23]. Результаты расчета разности энергий между конформациями поливинилхлоридной цепи по этим потенциалам приведены в табл. 4*.

Обсуждение результатов

Для сравнения расчетных данных с экспериментально полученными в литературе [2—4] проведем отбор наиболее вероятных конформаций для ПВХ ($X = Cl$). Как видно из рис. 3, вращение вокруг C—C-связей на $+120^\circ$ и -120° приводит в общем случае к девяти конформациям (для

* Расчет разности энергий с использованием потенциалов Хилл (H...H) — Китайгородский (C...C) дает весьма близкие значения с приведенными в этой таблице; комбинации потенциалов Бартелл (H...H) — Китайгородский (C...C) и Бартелл (H...H) — Кроуэлл (C...C) дают противоречивые результаты.

Таблица 5

Экспериментальные результаты по разностям энергий между синдиотактическими конформациями ПВХ, полученные разными авторами

Образец, №	Темпера-тура по-лимериза-ции, °С	Степень синдио-тактичности, определенная на основании ИК-спектров	Значения ΔE , ккал/моль		
			$A_{615\text{см}^{-1}}$	$D_{1434\text{см}^{-1}} / D_{1428\text{см}^{-1}}$ [2]	$D_{1434\text{см}^{-1}} / D_{1428\text{см}^{-1}}$ [4]
1	90	0,51 [4]	—	—	6,00
2	55—60	0,53 [4]	—	—	3,24
3	50	0,54 [4]	—	—	2,72
4	30	0,55 [3]; 0,54 [2]	2,20	1,92	—
5	20	(0,52) [4]	—	—	(6,00)
6	0	0,60 [3]; 0,59 [2]	1,5	1,36	—
7	-15	0,64 [4]	—	—	1,42
8	-25	0,68 [3]; 0,69 [2]	0,85	0,84	—
9	-30	—	0,78*	—	—
10	-35	0,69 [3]; 0,72 [2]	0,85	0,84	—
11	-70	0,75 [3]; 0,80 [2]	0,85	0,84	—
12	-75	0,77 [4]	—	—	1,06

* Результат получен в данной работе из температурной зависимости отношения оптических плотностей полос поглощения 615 и 693 см^{-1} для пленок ПВХ. При расчете оптических плотностей перекрыванием полосы иренебрегли. Спектры в области температур 20 — 150° регистрировали на спектрофотометре UR-10 в области 500 — 800 см^{-1} .

обоих синдио- и изо-конфигураций); число различных конформаций в каждой конфигурации равно 6. Однако некоторые из этих шести конформаций по стерическим причинам являются маловероятными, когда в положении gg' оказываются атомы C, либо атомы Cl, либо одновременно атомы C и Cl (они сближаются в этих конформациях на расстояния $2,52 \text{ \AA}$, в то время как межмолекулярные радиусы этих атомов составляют $R_C = 1,6$; $R_{Cl} = 1,78 \text{ \AA}$ [24]). Вследствие этого реальными конформациями в синдиотактической конфигурации оказываются конформации $(0,0^\circ)$ (Cl -транс-H, Cl -транс-H) и $(-120^\circ, +120^\circ)$ (Cl -транс-C, Cl -транс-C), в изотактической конфигурации $(0, -120^\circ)$ (Cl -транс-H, Cl -транс-C). Эти вероятные конформации имеют свои полосы поглощения в ИК-спектре, по температурной зависимости интенсивностей которых определена разность энергий между синдиотактическими конформациями ПВХ [2—4]. В [3] ΔE_s для ПВХ в растворе циклопектанона определяли по температурной зависимости отношения интегральной интенсивности полосы 615 см^{-1} ($vC-Cl$) к интегральной интенсивности поглощения всех полос в области 560 — 730 см^{-1} . В [2] разность энергии между теми же конформациями для ПВХ в растворе 1,1,2,2-тетрахлорэтана определяли по зависимости отношения оптических плотностей полос поглощения 1434 и 1428 см^{-1} (δCH_2) от температуры ($T_1 = 300$ и $T_2 = 400^\circ \text{K}$). Из табл. 5 видно, что значения ΔE , полученные в [2, 3], хорошо согласуются между собой и лишь значения ΔE , определенные в [4], отличаются от предыдущих, например, для степени синдиотактичности $a = 0,54$ ΔE принимает значение $1,92$ и $2,72 \text{ ккал/моль}$, а для $a = 0,75$, $0,77$; $0,80$ ΔE соответственно равно $0,85$; $1,06$; $0,84 \text{ ккал/моль}$.

Из анализа данных табл. 5 можно констатировать, что величина разности энергий существенно зависит от степени синдиотактичности ПВХ, причем имеет место снижение значения ΔE с ростом a . В связи с тем, что в теоретических расчетах зависимость ΔE от a не учитывается, полученное расчетное значение $\Delta E_s^{(5)}$ можно сравнивать с найденным экспериментально лишь приближенно. Наблюдаемая экспериментально зависимость разности энергий от степени синдиотактичности ПВХ указывает, что полученные из эксперимента значения ΔE являются лишь средними (эффективными) величинами и поэтому нужно сравнивать рассчитанное значение

$\Delta E_S^{(5)}$ в элементе $S-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ с полученным экспериментально для цепей ПВХ, имеющих максимальную степень синдиотактичности. Очевидно, цепи ПВХ с $\alpha = 0,80$ (практически имеющие полностью синдиотактическое строение) наиболее близко должны соответствовать нашему расчету. В этом случае мы имеем удовлетворительное согласие с опытом (расчет дает 0,45 ккал/моль по первому приближению с использованием данных для низкомолекулярных соединений; 1,01 ккал/моль — по второму приближению, опыт 0,84; 0,85; 1,06 ккал/моль для степени синдиотактичности ПВХ соответственно равной 0,75; 0,80; 0,77 образцы 11, 12).

Следует отметить, что полученные данные (расчет и эксперимент) не согласовываются с данными [5], где приведен расчет потенциальной энергии для синдио- и изотактической конфигураций ПВХ, как суммы стерического, электростатического эффектов и энергии деформации валентного угла. Стерический эффект оценивали качественно из экспериментальных данных соответствующих низкомолекулярных соединений. В результате для синдиотактических конформаций (Cl-транс-H , Cl-транс-H) и (Cl-транс-C , Cl-транс-C) величина этого эффекта была принята равной соответственно 0 и 0—1 ккал/моль, а для изотактической конформации (Cl-транс-H , Cl-транс-C) 0—0,5 ккал/моль (согласно нашему расчету она принимает значения —0,32; —0,86; —0,61 ккал/моль).

Электростатический эффект рассчитывали на основании взаимодействия диполь — диполь; полученные значения хорошо согласуются с нашими (величина этого эффекта в конформациях, где атомы Cl находятся в положении tt , tg , gg' , gg'' [5] соответственно равна 1,81; 0,81; 2,78; 0,14 ккал/моль; в настоящей работе — 1,66; 0,55; 2,07; 0,10 ккал/моль).

По данным [5] значение разности энергий между синдиотактическими конформациями ПВХ (без учета энергии деформации угла) оказывается в пределах 1,67—2,67 ккал/моль, что указывает на значительное отклонение от экспериментальной и рассчитанной нами величин. Исходя из этого, можно полагать, что приближение, использованное в [5], при оценке стерического эффекта не является достаточно строгим и, по-видимому, более оправданным будет учет стерического эффекта на основании полуэмпирических потенциалов взаимодействия атомов.

Энергию деформации угла определяли в [5] по уравнению $E_A = -0,017 Q^2$ ккал/моль (где Q — угловая деформация), причем для синдиотактической конформации (Cl-транс-H , Cl-транс-H) E_A равна 0,1 ккал/моль, а для изотактической конформации (Cl-транс-H , Cl-транс-C) — 0,8 ккал/моль.

Значения разности энергии между другими конформациями, приведенные в табл. 4, как и следовало ожидать, получились высокими (синдио-конфигурация) или вообще отрицательным (изоконфигурация). Действительно, эти конформации на основании вышеописанного отбора оказались по стерическим причинам маловероятными. Поэтому для определения разности энергий между этими конформациями и вообще для улучшения расчета следует, по нашему мнению, учитывать реальные значения валентных углов, межатомных расстояний и азимутальных углов внутреннего вращения. Улучшение полученных значений ΔE может дать, очевидно, учет более далеких взаимодействий по цепи [25], а также учет и межмолекулярных взаимодействий [26].

Выводы

Предложен способ расчета разностей энергий между конформациями полимерной цепи, состоящей из элементов вида $-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ (где X — некоторый одновалентный заместитель $X = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CN} \dots$) на основе учета попарных взаимодействий атомов, удаленных через два (первое приближение) и через три (второе приближение) в цепочке и аддитивности отдельных взаимодействий. Для случая поливинилхlorida проведен численный расчет ΔE между конформациями в синдио- и изотактической кон-

фигурациях. Стерическая составляющая разности энергий подсчитывалась с использованием предварительно отобранных полуэмпирических потенциалов взаимодействия (Хилл Н...Н) — Кроуэлл (С...С) в сочетании с потенциалом Cl...Cl (Мейсона и Кривого). Электростатическая составляющая ΔE рассчитывалась по закону Кулона на основе взаимодействия диполь — диполь. Сравнение расчетной величины ΔE между двумя синдиотактическими конформациями (0,45 ккал/моль по первому приближению с использованием данных для низкомолекулярных соединений; 1,01 ккал/моль по второму приближению) с определенными экспериментально в литературе (0,84; 0,85; 1,06 ккал/моль) указывает на удовлетворительное согласие.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
17 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджиев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
2. H. Germar, K.-H. Hellwege, U. Johnson. Makromolek. Chem., 60, 106, 1963.
3. H. Germar, Kolloid-Z., 25, 193, 1963.
4. A. Nakajima, H. Hamada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., 95, 40, 1966.
5. J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., 32, 321, 1959.
6. De Santis, P. E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
7. G. Allegra, P. Ganis, R. Coggadini, Makromolek. Chem., 61, 225, 1963.
8. Ю. Г. Папулов. Ж. физ. химии, 39, 1545, 1965.
9. Ю. Г. Папулов. Ж. теор. и эксперим. химии, 1, 743, 1965.
10. Н. Шеллард, Сб. Успехи спектроскопии, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. E. A. Mason, M. M. Kreevoy, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5808, 1955.
12. M. M. Kreevoy, E. A. Mason, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4851, 1957.
13. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 137, 116, 1961.
14. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507, 1961.
15. T. Hill, J. Chem. Phys., 16, 399, 938, 1948.
16. A. Crowell, J. Chem. Phys., 29, 446, 1958.
17. L. Bartell, J. Chem. Phys., 32, 827, 1960.
18. V. Magnasco, Nuovo cimento, 24, 425, 1962.
19. E. Mason, W. Rice, J. Chem. Phys., 22, 522, 1954.
20. J. Admire, E. Mason, A. Harknes, J. Chem. Phys., 22, 1071, 1954.
21. E. Mason, J. Chem. Phys., 23, 49, 1955.
22. Краткий справочник физико-химических величин, изд-во «Химия», 1965.
23. Ю. Г. Папулов, Ю. В. Глазковский, И. И. Дьяконова. Ж. структ. химии, 8, 1075, 1967.
24. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
25. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
26. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.

ABOUT ENERGY DIFFERENCES BETWEEN CONFORMATIONS IN POLYVINYLCHLORIDE CHAIN

Yu. V. Glazkovskii, Yu. G. Papulov

С у м а г у

The method of calculation of energy difference between conformations of polymers chain is described. According to the first approximation the chain is divided on to elements — CH₂ — CHX — (X = Cl, CH₃, CN...) accounting for interaction of atoms situated over two along the chain, according to the second on elements — CHX — CH₂ — — CHX (X = Cl, CH₃, CN...) accounting for interaction of atoms situated over three along the chain. Basing on the formulae derived calculations of energy differences between conformations of iso- and syndiotactic polyvinylchloride have been carried out. Sterical component of ΔE has been determined using semiempirical interaction potentials (Hill (H...H) — Crowell (C...C) in combination with Cl...Cl after Mason and Kreevoy). Electrostatic component of ΔE has been calculated on Coulomb's law for dipole-dipole interaction. Comparison of calculated value of ΔE between two syndiotactic conformations (0,45 kcal/mol on the first approximation using the data for low molecular compounds; 1,01 kcal/mol on the second approximation) with the experimental literature values (0,84, 0,85, 1,06 kcal/mol for PVC of syndiotacticity 0,80, 0,75, 0,77) shows their satisfactory agreement.