

УДК 678.01:53:678.744

КОНФОРМАЦИИ ЦЕПЕЙ И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ
В БОКОВЫХ ГРУППАХ ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб

В работах [1, 2] нами был проведен расчет устойчивых конформаций цепей стереорегулярного полиметилметакрилата (ПММА), а также рассмотрены условия внутреннего вращения в боковых группах этого полимера вблизи равновесных конформаций главной цепи. Рассчитанные равновесные конформации стереорегулярного ПММА оказались близкими к равновесным конформациям этого полимера, определенным экспериментально из рентгенографических данных. В данной работе проведено исследование устойчивых конформаций и внутреннего вращения боковых групп полиметилакрилата (ПМА), который отличается от ПММА заменой CH_3 группы в α -положении на атом Н.

Мы не располагаем экспериментальными данными о стереорегулярности ПМА. Исходя из аналогии с другими полимерами типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, можно предположить, что полимер составлен из блоков с различной (изо- или синдио) последовательностью присоединения звеньев (ср. [3]). Это обстоятельство оправдывает подход, предложенный в данной работе.

В работе [4] были определены величины барьеров внутреннего вращения для ПМА, однако не было проведено расчета равновесных конформаций этого полимера, а были использованы данные о конформациях макромолекул типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ (ср. [5–7]). Для получения более точных сведений об условиях внутреннего вращения в ПМА необходимо рассмотреть области минимумов конформационной потенциальной энергии $U_{\text{конф}}$. Мы рассмотрим также движение боковых групп полимера на фоне главной цепи, находящейся в одном из положений равновесия, отвечающего минимуму $U_{\text{конф}}$, ограничившись учетом внутрицепочного взаимодействия. Ввиду отсутствия экспериментальных данных о строении ПМА, предположим, что валентные углы в цепи полимера должны быть раскрыты до 114° по аналогии с другими полимерами типа $(\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, например полипропиленом, поли-1,2-бутадиеном и др. [5]. Конформацию бокового привеска выбирали в соответствии с выводами работы [4]. Методы расчета $U_{\text{конф}}$ и активационных барьеров внутреннего вращения $U_{\text{акт}}$ аналогичны методам, примененным в [1, 2]. При расчете использовали выражения для потенциальной энергии взаимодействия валентно не связанных атомов и групп, приведенные в табл. 1 работы [4]. Однако ввиду того, что значение $U_{\text{конф}}$ в ПМА значительно ниже по абсолютной величине, чем в ПММА, оказалось необходимым учитывать вклад диполь–дипольного взаимодействия. Это взаимодействие слабое, энергия его не превышает 1,5–2 ккал/моль. Однако и сама энергия цепи вблизи минимума — величина того же порядка. Поэтому учет этого вида взаимодействия существенно влияет на положение минимума $U_{\text{конф}}$.

Определение стабильных конформаций стереорегулярного ПМА. Изотактический ПМА. На рис. 1 представлена потенциальная энергия взаимодействия валентно не связанных атомов в расчете на одну мономерную единицу в изотактическом ПМА как функция углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 вокруг связей $-\text{CH}(\text{COOC}\text{H}_3-\text{CH}_2)-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}\text{H}_3)$ для цепи с конформацией типа $(\varphi_1, \varphi_2)_n$. В величину энергии включена энергия диполь–дипольного взаимодействия, рассчитанная по методу «разнесенных зарядов» [8]. Из расчета (см. рис. 1) следует, что минимуму $U_{\text{конф}}$ изотактического ПМА отвечают углы $\varphi_1 = 20^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$.

и энергия взаимодействия в расчете на одну мономерную единицу $\sim -0,4 \text{ ккал/моль}$. $U_{\text{конф}}$ оказалась наименьшей, когда плоскость привеска перпендикулярна плоскости С—С—С главной цепи. Конформация цепи, отвечающая вычисленным значениям углов φ_1 и φ_2 , близка к спирали с тремя мономерными единицами в одном витке (3_1), отклонение значения угла от 0° ($\varphi_1 = 20^\circ$) приводит к некоторому искажению спирали 3_1 . Изменение потенциальной энергии, вызванное деформацией валентных углов главной цепи (ср. [1]), ведет к повышению энергии мономерной единицы вблизи положения равновесия на $0,5 \text{ ккал/моль}$. Учет энергии взаимодействия электронных облаков связей, примыкающих к оси вращения (эффект скрещенных связей) [5—7], увеличивает энергию мономерной единицы еще на $\sim 1 \text{ ккал/моль}$. На пути изомеризации, отмеченной на рисунке пунктирной линией, преодолевается барьер $\sim 3 \text{ ккал/моль}$ *. При отклонении величины угла внутреннего вращения от равновесных значений на $\pm 10^\circ$ наблюдалось изменение конформационной энергии на $1—1,5 \text{ ккал/моль}$.

Синдиотактический ПМА. Расчет $U_{\text{конф}}$ ПМА в синдиотактической конформации типа $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ (ср. [5]) показал, что существует два минимума конформационной потенциальной энергии (рис. 2). Минимуму $U_{\text{конф}}$ отвечает плоская *транс*-цепь с энергией -2 ккал/моль . Отклонение величины угла (114°) от тетраэдрического угла увеличивает энергию устойчивой конформации на $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$.

На рис. 3 представлена $U_{\text{конф}}$ для синдиотактического полимера, отвечающего структуре типа $[(\varphi_1, \varphi_1)(\varphi_2, \varphi_2)]_{n/2}$. Минимальная конформационная энергия отвечает углам $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = -120^\circ$. Энергия мономерной единицы, отвечающей конформации $(-120^\circ, -120^\circ)$ на $\sim 1 \text{ ккал/моль}$ превышает энергию конформации $(0^\circ, 0^\circ)_n$. Следовательно, синдиотактический ПМА может иметь либо структуру плоской *транс*-цепи $(0^\circ, 0^\circ)_n$, либо структуру спирали $(0^\circ, 0^\circ)(-120^\circ, -120^\circ)_{n/2}$. Энергия мономерной единицы увеличивается при переходе от плоской *транс*-цепи к спиральной конфигурации полимера на $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$. На пути перехода от спиральной структуры цепи синдиотактического полимера к *транс*-цепи преодолевается барьер $\sim 7 \text{ ккал/моль}$.

Определение энергии активации вращения боковых групп ПМА. Метод расчета энергии активации $U_{\text{акт}}$ подробно изложен в работах [2, 3]. Однако в отличие от [2] здесь определялась $U_{\text{акт}}$ с учетом вклада диполь-дипольного взаимодействия полярных групп боковых привесков. Величина энергии взаимодействия $U(\theta)$ внутри привеска, не зависящая от конформации цепи полимера, невелика. При повороте привеска на угол 180° от начального положения преодолевается барьер $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$. Максимум энергии отвечает углу поворота $\theta \sim 90^\circ$.

Изотактический ПМА. Для изотактической конформации ПМА ($\varphi_1 = 20^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$) величина потенциальной энергии внутреннего вра-

* Путь изомеризации отвечает не истинным возможным движениям цепи, т. е. движению участка цепи с фиксированным началом и концом (или согласованному движению цепи!), а «виртуальному движению» в классе «путей» $(\varphi_1, \varphi_2)_n$. Эта энергия имеет порядок энергии активации, преодолеваемой одним концом сегмента. При вращении другого конца сегмента может либо преодолеваться барьер того же порядка величины (перескок типа вращения «коленчатого вала»), либо могут накапливаться крутильные колебания, допускающие нужное смещение при поворотной изомеризации.

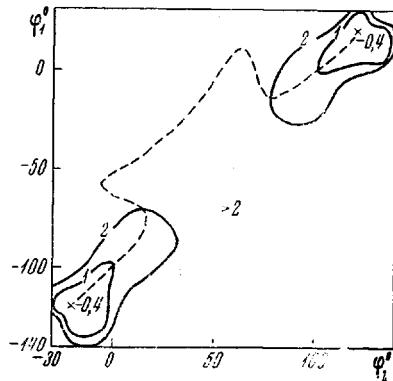


Рис. 1. Конформационная потенциальная энергия изотактического ПМА как функция углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 (валентный угол $\alpha = 114^\circ$)

щения в боковой группе не зависит от углов поворота эфирных групп вокруг С—С-связей предыдущей и последующей групп. Вращению эфирных групп на фоне неподвижной главной цепи соответствует $U_{\text{акт}} \sim \sim 9,7 \text{ ккал/моль}$ (рис. 4). Учет крутильных колебаний главной цепи вбли-

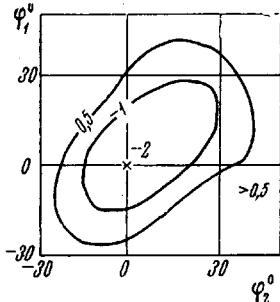


Рис. 2

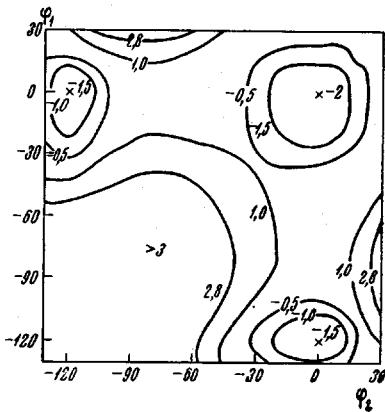


Рис. 3

Рис. 2. Конформационная потенциальная энергия синдиотактического ПМА для структуры типа $(\phi_1, \phi_2)_n$, как функция углов внутреннего вращения ϕ_1 и ϕ_2 (валентный угол $\alpha = 114^\circ$)

Рис. 3. Зависимость энергии пары мономерных единиц синдиотактического ПМА для структуры типа $((\phi_1, \phi_1)(\phi_2, \phi_2))_{n/2}$

зи положения равновесия снижает активационный барьер до 4,5 ккал/моль при изменении углов внутреннего вращения ϕ_1 на -10 и ϕ_2 на 10° . При этом энергия конформации возрастает на 1 ккал/моль. Таким образом полная $U_{\text{акт}}$ составляет $\sim 5,5 \text{ ккал/моль}$. При большем отклонении ϕ_1 и ϕ_2 от их равновесных значений происходит увеличение $U_{\text{акт}}$ за счет увеличения энергии взаимодействия между боковыми группами и возрастания конформационной энергии. Основной вклад в $U_{\text{акт}}$ вносят взаимодействия О-атомов бокового привеска с Н-атомом соседнего привеска. Взаимодействие вращающейся эфирной группы с Н-атомом предыдущего и последующего звеньев является несимметричным: один атом Н (последующего

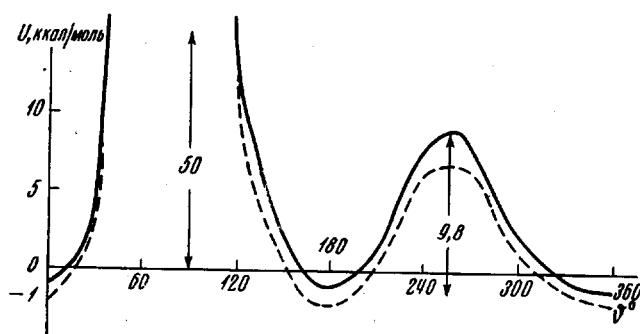


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии изотактического ПМА как функция угла поворота Φ вокруг С—С-связи бокового привеска. Пунктирная линия — без учета взаимодействия внутри привеска

привеска) оказывается сильно сближенным по отношению к эфирной группе рассматриваемого привеска по сравнению с другим. Взаимодействие с этим Н-атомом и составляет основной вклад в барьер. Для изотактического ПМА несущественна корреляция движения привесков, так как

основной вклад вносят взаимодействия эфирной группы с H-атомом соседнего привеска, а не эфирных групп друг с другом.

Синдиотактический ПМА. Вращению боковой эфирной группы на фоне транс-конформации синдиотактической цепи (рис. 5) отвечает активационный барьер ~ 23 ккал/моль. Пунктирной линией изображена потенциальная энергия взаимодействия валентно не связанных атомов привеска с атомами цепи и привеска, расположенного по одну сторону от рассматриваемого. Главным является взаимодействие О-атомов привеска с H-атомом скелета цепи.

Колебания цепи около положения равновесия понижают активационный барьер до 2,5 ккал/моль, причем $U_{\text{конф}}$ полимера возрастает по сравнению с энергией равновесной конформации на $\sim 0,5$ ккал/моль ($\varphi_1 = 10^\circ$, $\varphi_2 = 20^\circ$). Конформации, которым отвечают углы внутреннего вращения $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 20^\circ$ и $\varphi_1 = 20^\circ$, $\varphi_2 = 20^\circ$ имеют активационный барьер, близкий к 3 ккал/моль (3,7 и 3,2 ккал/моль, соответственно). Следовательно, колебания цепи в выгодную сторону вблизи равновесной конформации существенно понижают активационный барьер внутреннего вращения полимера при малом изменении $U_{\text{конф}}$.

Если синдиотактическая цепь имеет конформацию спирали ($0^\circ, 0^\circ$) ($120^\circ, 120^\circ$), то $U_{\text{акт}}$ в выгодную сторону будет составлять $\sim 2,3$ ккал/моль. Колебания цепи около положения равновесия не снижают существенно величину $U_{\text{акт}}$ (например, для конформации ($10^\circ, 20^\circ$) ($-120^\circ, -120^\circ$) величина $U_{\text{акт}} \sim 2,3$ ккал/моль). Таким образом, спиральная структура цепи приводит к большой свободе движения боковых групп ПМА.

Был проведен расчет эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$ стереорегулярного ПМА, обусловленного только вращением в боковых группах при фиксированной конформации цепи (ср. [2]). При учете двух вращений в боковом привеске изотактического ПМА при -30° было получено значение $\mu_{\text{эфф}} = 1,26D$, для синдиотактического — $\mu_{\text{эфф}} = 1,29D$.

Обсуждение результатов

Потенциальная энергия всех равновесных конформаций стереорегулярного ПМА мала ($U_{\text{конф}} \sim 0,5-2$ ккал/моль) по сравнению с $U_{\text{конф}}$ ПММА, причем для всех положений равновесия наблюдается широкий минимум потенциальной энергии. Однако для синдиотактического полимера минимумы $U_{\text{конф}}$ несколько шире минимума $U_{\text{конф}}$ для изотактических конформаций ПМА. При переходе от ПМА к ПММА конформационная энергия увеличивается (для всех конформаций) на ~ 20 ккал/моль. В то время как на пути изомеризации стереорегулярного ПММА преодолевается барьер ~ 20 ккал/моль, в случае ПМА для изотактического полимера этот барьер составляет 3 ккал/моль, а для синдиотактической последовательности звеньев ПМА высота барьера возрастает до ~ 7 ккал/моль. Все это свидетельствует о значительно большей подвижности главной цепи ПМА по сравнению с ПММА. Такое резкое изменение $U_{\text{конф}}$ обусловлено заме-

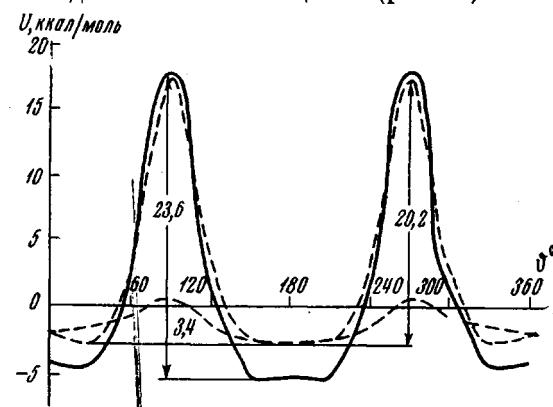


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии синдиотактического ПМА, имеющего структуру плоской транс-цепи, от угла вращения бокового привеска около С—С-связи привеска. Пунктирная кривая — энергия взаимодействия боковой группы полимера с правой и левой соседними группами; сплошная кривая — суммарная энергия взаимодействия боковой группы полимера с ближайшими соседними группами

ной Н-атома на α -CH₃ группу. Это изменение строения мономерного звена сильно изменяет равновесные конформации полимеров, особенно в случае синдиотактической последовательности звеньев. Возможно, что сдвиг температуры стеклования в сторону более высоких температур на 100° у ПММА (T_c 85–105° [9]) по сравнению с ПМА ($T_c = 0–3^\circ$ [10]), обусловлен отмеченным выше различием потенциальных барьеров внутреннего вращения в главной цепи.

Из приведенных расчетов следует, что для осуществления поворота бокового привеска на фоне жесткой основной цепи ПМА, находящейся в одном из положений равновесия, требуется энергия $U_{\text{акт}} \sim 10–20 \text{ ккал/моль}$. В случае ПММА $U_{\text{акт}}$ на фоне жесткой равновесной *чис*-конформации составлял 20 ккал/моль (см. [2]). Однако, если учесть крутильные колебания главной цепи полимера ($\sim 20–30^\circ$ см. [5]), то минимальная энергия активации для вращения боковых групп ПМА отвечает значению $U_{\text{акт}} \sim 3–5,5 \text{ ккал/моль}$. Подобные значения $U_{\text{акт}}$ вращения боковых групп мы получили и для ПММА при учете колебаний главной цепи около положения равновесия [2]. Из сопоставления полученных данных видно, что замена Н-атома на α -CH₃-группу при переходе от ПМА к ПММА практически не изменяет минимальную энергию активации, отвечающую повороту боковой эфирной группы вокруг С–С-связи привеска при наличии согласованных колебаний главной цепи вблизи положения равновесия и движения участка цепи по некоторому «оптимальному» пути в конформационном пространстве.

Полученные результаты можно, прежде всего, сравнить с экспериментальными данными о растворах полимеров, из которых следует, что $U_{\text{акт}}$ изотактического ПММА $\sim 5,9 \text{ ккал/моль}$, синдиотактического $\sim 6,7 \text{ ккал/моль}$ [11, 12]. Атактический ПМА в растворе имеет $U_{\text{акт}} \sim 6,3 \text{ ккал/моль}$ [12]. Заметим, что экспериментальные значения $U_{\text{акт}}$ ПММА и ПМА в растворе очень близки между собою.

Вычисленный в данной работе дипольный момент ПМА близок к значению, полученному в работе [13] ($\mu_{\text{эфф}} = 1,45D$ для атактического ПМА). Если учесть движения молекулы в целом или больших сегментов цепи, не учтенные в настоящем расчете, то можно получить значение $\mu_{\text{эфф}}$ по величине еще более близкое к экспериментально наблюдаемому.

Отметим, что $U_{\text{акт}}$, рассчитанные в работе [4] и в настоящей работе, близки между собою. Однако ввиду того, что здесь были определены равновесные конформации полимера и более детально рассмотрен вопрос о минимальной энергии активации при колебаниях цепи около положения равновесия, минимальная энергия активации оказалась равной 3–5,5 ккал/моль, в то время как в [4] $U_{\text{акт}} \sim 7–10 \text{ ккал/моль}$.

Рассмотрение ПМА и ПММА показывает, что даже у полимеров с различными стерическими затруднениями, обладающих отличными конформациями и разными условиями движения в боковых группах на фоне жесткой цепи, возникновение согласованного движения цепи и боковых групп приводит к резкому понижению минимальной энергии активации по наивыгоднейшему пути до общих значений $\sim 3–5 \text{ ккал/моль}$. Эти значения оказываются также близкими к высотам барьеров внутреннего вращения в главной цепи для таких сравнительно слабо нагруженных полимеров, как полиэтилен, полиоксиметилен и др. [14]. Более того, учет дополнительного раскрытия валентных углов в процессе сегментального движения может еще понизить сравнительно большие значения энергии активации для поворотной изомеризации в ПММА, так как даже малые изменения взаимных расстояний между валентно не связанными атомами приводят к значительным изменениям энергии, особенно в области больших перекрываний ван-дер-ваальсовых радиусов, т. е. вблизи вершин активационных барьеров.

Возможно именно наличие движения, представляющего собой наложение крутильных колебаний, поворотной изомеризации в цепи и внутрен-

шего вращения в привесках с учетом деформации валентных углов, и приводит к минимальным значениям энергии активации 4–6 ккал/моль для широкого класса карбоцепных полимеров в растворе, что следует из детальных исследований, приведенных в работах [11, 15–19].

Выводы

1. Рассчитаны равновесные конформации изотактического и синдиотактического полиметилакрилата (ПМА).
2. Определены теоретически энергии активации для вращения бокового привеска на фоне фиксированной конформации цепи и при наличии крутильных колебаний главной цепи вблизи положения равновесия.
3. Рассчитанные значения $U_{\text{акт}}$ согласуются с наблюдаемыми экспериментально для ПМА в растворе малой концентрации при комнатной температуре.
4. Из сравнения настоящих результатов с данными работ [2, 13, 14], сделан вывод, что замена Н-атома на α -CH₃-группу в боковом привеске при переходе от ПМА к полиметилметакрилату практически не изменяет минимальной энергии активации, отвечающей повороту бокового привеска при коррелированных с ним крутильных колебаниях главной цепи вблизи положения равновесия.
5. Высказано предположение, что наличие согласованного движения, включающего в себя крутильные колебания, поворотную изомерию и деформации валентных углов, приводит к возможности наивыгоднейших диэлектрически активных молекулярных перегруппировок с малой энергией активации для широкого класса карбоцепных полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., А9, 580, 1967.
2. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., А10, 339, 1968.
3. F. A. Voche, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
4. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., 7, 1737, 1965.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
6. C. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
7. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., 1958, № 25, 95.
8. J. Fordham, J. Polymer Sci., 39, 321, 1959.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
11. М. П. Платонов, Диссертация, 1967.
12. A. M. North, R. J. Phillips, Trans. Faraday Soc., 63, 1536, 1967.
13. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. Н. Малиновская, Высокомолек. соед., А11, 548, 1969.
14. G. Allegra, P. Ganis, R. Corradini, Makromolek. Chem., 61, 225, 1963.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
16. L-de Brouckere, M. Mandel, Adv. Chem. Phys., 1, 77, 1958.
17. M. Krzyszewski, J. Marchal, J. Polymer Sci., 29, 103, 1958.
18. L-de Brouckere, D. Buess, J-de Bock, Bull. Soc. Chim. Belges, 64, 669, 1955.
19. П. Ф. Веселовский, В. И. Матвеев, Высокомолек. соед., 6, 1221, 1964.

CHAIN CONFORMATION AND INTERNAL ROTATION IN SIDE GROUPS OF POLYMETHYLACRYLATE

F. P. Grigor'eva, Yu. Ya. Gotli'

Summary

Equilibrium conformations of iso- and syndiotactic polymethyl acrylate (PMA) have been calculated. Equilibrium conformations and activation energies for side chain rotation on background of fixed chain conformation and with due account for rotational vibrations of the main chain around equilibrium position have been theoretically determined. Calculated activation energy coincides with the experimentally observed one in diluted solutions at room temperature. It has been concluded that replacement of H-atom on α -CH₃-group at coming to PMMA practically does not change minimum activation energy of side group rotation correlated with vibration on the main chain. Existence of correlated motion including rotational vibrations, rotatory isomerism and deformation of valent angles enables dielectrically active rearrangements to proceed on the easiest way with low activation energy for number of carbochain polymers