

УСЛОВИЯ ДВИЖЕНИЯ ГЛАВНЫХ ЦЕПЕЙ И БОКОВЫХ ГРУПП ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИГАЛОИДОМЕТИЛСТИРОЛОВ

Ф. П. Григорьева

В настоящее время имеется большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию различных свойств полистирола (ПС) и его производных [1—3]. В данной работе рассчитана потенциальная энергия для этих полимеров методом полуэмпирических потенциалов [5]. Для всех полимеров предполагалась возможность осуществления стереорегулярной структуры; длина связи С—С в бензольном кольце принималась равной 1,4 Å, угол ССС составлял 120° [4]. Для поли-3-метил-4-хлорстирола (ПМХС) расчет равновесных конформаций проведен при двух значениях валентного угла $\alpha = 110$ и 116° (рис. 1, а, б). Для $\alpha = 110^\circ$ минимуму потенциальной энергии отвечают углы внутреннего вращения $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$ и конформационная потенциальная энергия $U_k = -2,1 \text{ ккал/моль}$. Для $\alpha = 116^\circ$ минимуму энергии соответствуют $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$ и $U_k = -5,7 \text{ ккал/моль}$. При переходе из одного положения равновесия в другое (симметричное) преодолевается барьер $\sim 3,2 \text{ ккал/моль}$ ($\alpha = 116^\circ$) и $\sim 4,5 \text{ ккал/моль}$ ($\alpha = 110^\circ$). Оказалось, что равновесные конформации малочувствительны к изменению величины валентного угла, но при этом изменяется глубина минимумов, и барьеры между минимумами при переходе из одного в другой становятся меньше при увеличении валентного угла. Конформация изотактического ПМХС отвечает спирали 3, подобно незамещенному ПС, конформационная энергия которого приведена на рис. 1, в. Следовательно, равновесные конформации изотактических замещенных ПС малочувствительны к замещению атомов Н бензольного кольца в положениях 3, 4 и, вероятно, 5 на массивные и полярные группы CH_3 и Cl .

На рис. 1, г приведена U_k изотактического поли-2-хлор-3,4-диметилстирола (ПХДМС-1). Подобные карты потенциальной энергии получены для поли-2-хлор-3,5-диметилстирола (ПХДМС-2) и поли-2,3-дихлор-4,5-диметилстирола (ПДХДМС). Эти полимеры имеют один минимум U (не считая симметричного). Энергия изомеризации (U_n) для этих полимеров равна 3,2, 3,5 и 3,3 ккал/моль для ПХДМС-1, ПХДМС-2 и ПДХДМС соответственно. Результаты расчета по формулам (3), (4) [1], связывающим параметры спирали с параметрами мономерной единицы, показывают, что структура исследованных полимеров близка к спирали 4₁.

Из рис. 1, д видно, что U_k синдиотактического ПС имеет два минимума. Первый минимум ($\varphi_1 = -5^\circ$, $\varphi_2 = -135^\circ$ и $U_k = -5,8 \text{ ккал/моль}$) отвечает структуре типа $[(0^\circ, \varphi)(0^\circ, -\varphi)]_{n/2}$, обладающей плоскостью скольжения [5]. Второй минимум ($\varphi_1 = -10^\circ$, $\varphi_2 = 10^\circ$ и $U_k = 7,2 \text{ ккал/моль}$) соответствует плоской транс-цепи, структуре типа $(\varphi_1, \varphi_2)_n$. Обычная для синдиотактических полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ структура GG (G — гош-конформация) с углами $(-120^\circ, -120^\circ)$ здесь очень невыгодна и не реализуется ($U_k = 3,8 \text{ ккал/моль}$). Самой стабильной в этом случае является структура плоской транс-цепи; она на 1,3 ккал/моль стабильнее структуры с плоскостью скольжения. На пути изомеризации полимера при переходе от транс-цепи к структуре с плоскостью скольжения преодолевается барьер 5,4 ккал/моль. Подобные карты потенциальной энергии получены для трех замещенных ПС. На пути перехода в конформационном пространстве от структуры транс-цепи к структуре с плоскостью скольжения преодолевается активационный барьер $\sim 5,7$, 6,3 и 7,8 ккал/моль для ПХДМС-1, ПХДМС-2 и ПДХДМС соответственно.

Отметим, что мономерной единице с углами внутреннего вращения $(-120^\circ, -120^\circ)$ отвечает достаточно высокая энергия (на 6—10 ккал/моль

превышающая U в минимумах энергии полигалоидометилстиролов). Поворотный изомер GG энергетически невыгоден для полимеров с массивными боковыми радикалами. Этот неожиданный результат согласуется с выводами работы [6] о том, что TT конформация (T — транс-конформация) предпочтительнее для синдиотактического полистирола на 1–3 ккал/моль GG конформации. Однако в работе [6] вообще не рассматривалась структура типа $\{(0^\circ, \varphi), (0^\circ, -\varphi)\}_{n/2}$.

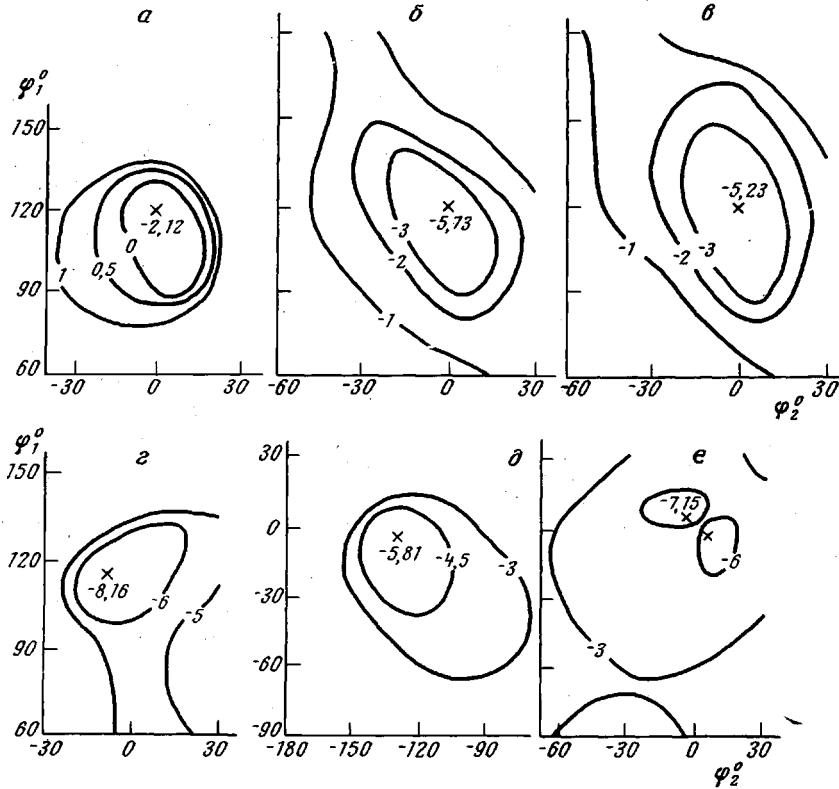


Рис. 1. Конформационные потенциальные энергии (ккал/моль) как функции углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 . Для ПМХС-1 ($\alpha = 110^\circ$) (а), ($\alpha = 116^\circ$) (б); изо-ПС ($\alpha = 116^\circ$) (в); изо-ПХДМС ($\alpha = 116^\circ$) (г) и синдио-ПС ($\alpha = 116^\circ$) (д, е)

В данной работе рассмотрены также возможные движения боковых групп полигалоидометилстиролов и самого ПС. Оказалось, что в изотактическом ПС при неподвижной основной цепи ($\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 120$ и $\alpha = 116^\circ$) невозможно вращение бензольных колец. Из-за больших размеров фенильной группы происходит сильное перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н в положениях 2 или 6 (близких к главной цепи) с α -Н-атомом соседнего монозвена при повороте фенильной группы на 90° из начального положения. Однако на фоне неподвижной цепи изотактического ПС возможны колебания фенильной группы с амплитудой $\pm 50^\circ$, требующие затраты энергии до 3 ккал/моль (в расчете на монозвено). Об относительной свободе колебаний фенильной группы ПС свидетельствуют данные по оптической анизотропии этого полимера [7–10].

Большое перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов Н-атомов может быть уменьшено только при участии главной цепи полимера. Настоящий расчет показывает, что поворот бензольного кольца вокруг связи С—С, соединяющей его с основной цепью, может произойти, если главная цепь полимера будет иметь структуру, отвечающую углам $\varphi_1 = 40$, $\varphi_2 = 120^\circ$. Следовательно, вращение боковых групп изотактического ПС может

произойти при возбуждении значительных колебаний главной цепи полимера около положения равновесия ($\Delta\varphi_1 = 40^\circ$, $\Delta\varphi_2 = 0^\circ$). При этом U_k увеличивается на 3,3 ккал/моль, а фенильная группа при повороте преодолевает барьер $\sim 0,5$ ккал/моль. Если учесть, что на пути изомеризации изотактического ПС преодолевается также барьер 3,5 ккал/моль, то возникает вопрос: какой из рассмотренных эквиэнергетических типов движения реализуется в изотактическом ПС. Это могут быть, во-первых, колебания фенильных групп с амплитудой $\pm 50^\circ$ при неподвижной главной цепи полимера, во-вторых, кооперативный механизм, сочетающий колебания главной цепи на значительные углы (40°) и вращение бензольных колец, и в-третьих, механизм поворотной изомеризации полимера.

На рис. 2 представлена энергия, необходимая для вращения боковых групп изотактического ПХДМС-1, главная цепь которого находится в положении равновесия. Подобные кривые были построены для ПХДМС-2 и ПДХДМС. Оказалось, что при повороте бензольного кольца на 90° на фоне равновесной конформации полимеров атом Cl сталкивается с α -Н-атомом соседней мономерной единицы. При наличии в главной цепи колебаний большой амплитуды для всех замещенных полигалоидометилстиролов боковая группа не может повернуться на угол больше $\pm 55^\circ$ от положения равновесия. При осуществлении такого типа движения происходит увеличение энергии мономерного звена на ~ 5 ккал/моль (2,6 ккал/моль расходуется на осуществление колебаний бокового радикала и 2,5 ккал/моль — для отклонения главной цепи ПХДМС от положения равновесия с $\Delta\varphi_1 = 30^\circ$, $\Delta\varphi_2 = -5^\circ$).

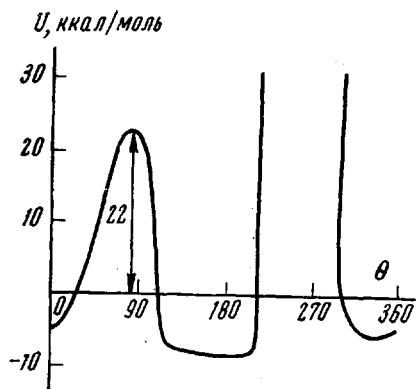


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии изо-ПХДМС-1 от угла поворота θ фенильной группы вокруг связи $C-C$, соединяющей ее с главной цепью

ходит увеличение энергии мономерного звена на ~ 5 ккал/моль (2,6 ккал/моль расходуется на осуществление колебаний бокового радикала и 2,5 ккал/моль — для отклонения главной цепи ПХДМС от положения равновесия с $\Delta\varphi_1 = 30^\circ$, $\Delta\varphi_2 = -5^\circ$).

Переход бокового радикала из одного положения равновесия в другое невозможен ввиду того, что потенциальные ямы разделены барьерами 22 ккал/моль и выше. Причем 16 ккал/моль составляет энергия взаимодействия атома Cl с группами CH_2 главной цепи при повороте фенильной группы на $\pm 90^\circ$ от положения равновесия. Таким образом, в случае замещенных полигалоидометилстиролов, содержащих заместители в положениях 2 или 6, наряду с другими типами взаимодействия становится существенным взаимодействие привесок — цепь в пределах одной и той же мономерной единицы. Поэтому принципиально невозможно получить для этих полимеров вращения боковых групп ни при каких амплитудах колебания главной цепи (при фиксированных углах между связями). Частично энергия взаимодействия привесок — цепь может быть уменьшена за счет деформации валентных углов боковой цепи (до 12 ккал/моль). Величина взаимодействия привесок — цепь существенно зависит от типа заместителя в положении 2 или 6 фенильной группы. Так, в изотактическом ПС величина взаимодействия $H_{(2)}$ и $H_{(6)}$, при повороте кольца на $\pm 90^\circ$ с CH_2 -группами главной цепи пренебрежимо мала. Это означает, что при замене Cl на CH_3 -группу величина этой энергии значительно возрастает.

В синдиотактическом ПС вращение фенильных групп на фоне неподвижной плоской транс-цепи невозможно. Однако при развитых крутильных колебаниях ($\Delta\varphi_1 = 30^\circ$, $\Delta\varphi_2 = -20^\circ$) фенильная группа может вращаться при дополнительной затрате энергии 4 ккал/моль. При неподвижной главной цепи синдиотактического ПС, отвечающего структуре типа

$[(0^\circ, \phi) (0^\circ, -\phi)]_{n/2}$, вращение боковых групп невозможно из-за взаимодействия $C_{(2)}$ и $H_{(2)}$ с CH_2 -группой правой мономерной единицы ($\Delta U_k \sim 10$ ккал/моль). При участии цепи ($\Delta\varphi_1 = 20^\circ$, $\Delta\varphi_2 = -20^\circ$) вращение боковых групп возможно с затратой энергии ~ 5 ккал/моль. Для синдиотактических полимеров в случае транс-конформации главной цепи колебания боковых групп очень затруднены.

Для всех рассмотренных производных ПС основными взаимодействиями являются взаимодействия атома Cl в орто-положении с α -Н-атомом последующего соседнего монозвена и с атомами С группы CH_2 главной цепи. Существенно также взаимодействие Н-атома в мета-положении с атомом Н главной цепи.

Выводы

1. Рассчитаны теоретические равновесные конформации изотактического поли-3-метил-4-хлорстиrolа, изотактических и синдиотактических полистиролов, поли-2-хлор-3,4-диметилстиrolа, поли-2-хлор-3,5-диметилстиrolа и поли-2,3-дихлор-4,5-диметилстиrolа.

2. Рассмотрены теоретически возможные движения фенильных групп и главных цепей исследованных полимеров, а также механизм кооперативного движения полистирола и полигалоидометилстиrolов.

3. Из-за сильного взаимодействия боковой радикал — цепь, проявляющегося в полигалоидометилстиrolах, содержащих массивные заместители атома водорода в орто-положении фенильной группы, невозможно вращение фенильных групп этих полимеров ни при каких амплитудах колебания главной цепи.

Ленинградский институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. В. Н. Образцова

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
2. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
3. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
4. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 2, «Химия», 1966.
5. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A9, 580, 1967.
6. R. M. Joshi, B. I. Zwolinski, J. Polymer Sci., 5, A-2, 705, 1967.
7. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 5, 1263, 1963.
8. Э. В. Фрисман, А. А. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., 2, 1149, 1960.
9. Т. М. Бирштейн, Е. А. Соколова, Высокомолек. соед., 1, 1086, 1959.
10. О. Н. Трапезникова, Е. И. Феофанова, Ж. физ. химии, 35, 1114, 1961.

УДК 541.64: 539.2:535

О СТРУКТУРЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ГЕКСАМИТИЛДИСИЛАЗАНА

Л. С. Тузов, Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин

Развитие электронной техники потребовало от химии разработки методов напесения на твердые поверхности тонких полимерных пленок, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами и термостойкостью. Метод воздействия тлеющим разрядом на низкомолекулярные вещества, который с полным правом может быть отнесен к радиационно-химическим процессам, представляет для этого широкие возможности и привлекает поэтому к себе внимание большого числа исследователей [1—3].