

УДК 541.64:539.199

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Коррадини П.

Цель настоящего доклада — показать возможности применения конформационного анализа для понимания взаимного расположения макромолекул в полукристаллическом и аморфном состояниях. Основное внимание будет уделено результатам, полученным в лаборатории автора. В докладе рассмотрены следующие три проблемы: 1) расчет конформационной энергии и расшифровка структуры цепи некоторых изотактических полимеров; 2) сочетание конформационного беспорядка вдоль цепи полимера с наличием дальнего порядка; 3) расчет структуры «жидкого» ПЭ методом Монте-Карло. В первых двух случаях мы специально остановимся на том, насколько важен учет не только изменения углов внутреннего вращения, но также и возможности изменения валентных углов; это будет проиллюстрировано соответствующими примерами. Такой учет позволил решить задачу расшифровки цепи для некоторых особых случаев, когда обычный подход не позволял получить прямого ответа. При рассмотрении третьей проблемы мы предварительно покажем, что в равновесных условиях в расплаве ПЭ пачки цепей отсутствуют, и их существование не является необходимым для объяснения наличия на рентгенограмме диффузного гало при 4,5 Å.

Упорядоченные конформации макромолекул в кристаллическом состоянии*. Недавно были проведены расчеты конформационной энергии макромолекул полимера с учетом ограничения, накладываемого периодическим повторением, при условии изменения углов внутреннего вращения не только в основной цепи, но и в боковых цепях, а также с учетом изменения валентных углов [1]. Как мы увидим дальше, это значительно повышает возможность предсказания экспериментально наблюдаемых геометрических параметров без каких-либо предварительных допущений.

На рис. 1 рассмотрен случай изотактического поли- α -бутина. Спиральная конформация цепи определяется двумя валентными углами и двумя углами внутреннего вращения относительно основной цепи (последние обозначены как θ_1 и θ_2); внутренняя энергия изолированной цепи зависит также от внутренних координат, которые определяют геометрию боковых групп.

Каждому конкретному значению энергии, представленному на карте, соответствует пара значений θ_1 и θ_2 ; значения всех остальных внутренних координат оптимизируются так, чтобы энергия для этой пары углов была минимальной. Поверхность $E-\theta_1-\theta_2$, представленная на рис. 1, отражает возможные конформации левосторонней спирали. В отличие от других изотактических полимеров, таких как полипропилен, минимум энергии (соответствующий последовательности чередующихся транс- и гош-конформаций простых связей) расщепляется на два минимума. Действительно, в соответствии с этим экспериментальные данные для поли- α -бутилена свидетельствуют о наличии полиморфизма [2].

* Совместно с В. Петракконе и В. Пироцци.

Различным кристаллическим модификациям соответствуют конформации цепи $S(3/1)1$, $S(11/3)$, $S(4/1)1$; геометрические места точек, соответствующих этим типам симметрии, также представлены на рис. 1.

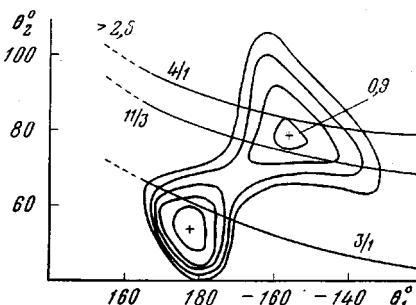
Интересно отметить, что для конформаций, менее стабильных при комнатной температуре ($11/3$ и $4/1$), внутренняя энергия больше, но энергетический барьер меньше, чем для конформации тройной спиралли.

В таблице собраны некоторые результаты, полученные для различных полимеров (ПП, поли- α -бутилен (ПБ), поли-3-метилбутен (ПМБ), ПС).

Экспериментально найденные значения h сопоставлены с рассчитан-

Рис. 1. Внутренняя энергия цепи изотактического поли- α -бутилена как функция углов внутреннего вращения θ_1 и θ_2

Представленные значения энергии соответствуют минимуму, полученному при варьировании всех валентных углов и углов внутреннего вращения. Кривые построены с интервалом 0,5 ккал/моль (в расчете на мономерное звено). Незамкнутые кривые представляют собой геометрические места точек, соответствующих расположению звеньев, находящихся в трех конформациях, экспериментально наблюдавшихся в кристаллическом состоянии



ными без каких-либо предварительных геометрических предположений (но в предположении наличия спиральной симметрии). В таблице представлены также значения разности между энергией, рассчитанной для каждой экспериментально наблюдаемой конформации, и энергией, соответствующей рассчитанному минимуму.

Мы считаем, что полученные результаты указывают на высокую точность таких энергетических расчетов, свидетельствуя о важности учета возможных изменений валентных углов.

**Расчетные значения размеров звеньев, минимизирующие
значения энергии в предположении о том, что
кристаллическому состоянию соответствует спиральная
симметрия ***

Полимер	Тип симметрии	$h_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$h_{\text{расч}}, \text{\AA}$	$E, \text{kкал/осново-мол}\text{ь}$
ПП	3/1	$2,17 \pm 0,02$	2,17	0,05
ПБ-I	3/1	$2,17 \pm 0,02$	2,15	0,60
ПБ-II	11/3	$1,91 \pm 0,02$	1,85	0,10
ПБ-III	4/1	$1,89 \pm 0,02$	1,80	0,10
ПМБ	4/1	$1,71 \pm 0,02$	1,76	0,30
ПС	3/1	$2,22 \pm 0,02$	2,16	0,05

* Соответствующие значения энергии (по отношению к истинному минимуму) приведены в ккал/осново-мол.

Необходимость учета изменения валентных углов паряду с изменением углов внутреннего вращения проявляется еще более резко в случае рассмотрения напряженных молекул. Классическим примером напряженной молекулы малого размера является циклобутан [3].

В предположении симметрии $\bar{4}2m$ валентный угол τ и углы внутреннего вращения относительно цикла θ (имеющие разные знаки) связаны следующим соотношением:

$$\cos \theta = \frac{1 - \cos \tau}{1 + \cos \tau}$$

Если четыре углеродных атома цикла располагаются в одной плоскости, очевидно, что $\theta = 0^\circ$, $\tau = 90^\circ$. Если допустить возможность изменения

τ только на 2° (считая $\tau=88^\circ 00'$), мы получим для θ значения $\pm 21^\circ 16'$, т. е. налицо изменение больше, чем в 10 раз!

В случае же полимеров с напряженной цепью было показано, что, предполагая возможность значительных изменений валентных углов основной цепи, можно получить совершенно новые, ранее не предполагавшиеся области значений энергетически возможных углов внутреннего вращения.

Структура цепи полизобутилена была установлена Аллегра и др. в 1970 г. [4] методом, включающим расчет карт конформационной энергии для различных валентных углов при CH_2 -группе и проверку соответствия результатов расчета экспериментальным рентгеновским данным.

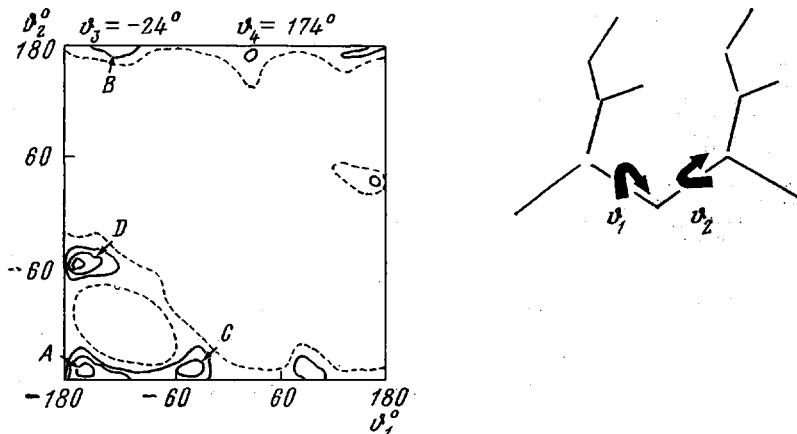


Рис. 2. Карта потенциальной энергии изотактического ПММА с фиксированной конформацией боковых групп (данные Тадокоро и др.): A (10/1) – 0, B (5/1) – 3, C (5/2) – 5, D (5/2) – 4 ккал/осново-моль

Минимальное значение конформационной энергии и наилучшее совпадение с рентгеновскими данными было получено для валентного угла основной цепи в 124° . Конформация цепи в этом случае соответствует последовательности почти правильных транс- и гош-конфигураций. Такая структура значительно отличается от более ранних представлений, основывавшихся на меньших значениях валентных углов.

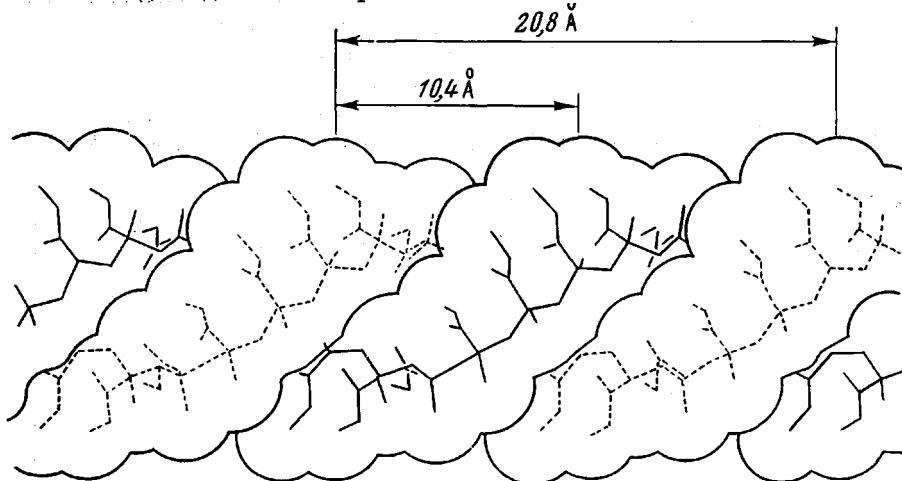
Структура цепи другого полимера, которая оставалась невыясненной вплоть до последнего времени, это — структура цепи изотактического полиметилметакрилата (изо-ПММА).

Рентгеновские данные указывают на то, что период идентичности здоль оси основной цепи составляет $10,40 \text{ \AA}$, т. е. включает пять мономерных звеньев. В соответствии с этим предполагаемая структура цепи должна соответствовать 5/1 или 5/2 спирали, однако расчеты, включающие преобразования Фурье, и рентгеновские данные плохо согласуются друг с другом, оставляя возможность для различных предположений.

В 1973 г. Тадокоро и др. [5] рассчитали энергетическую карту для изо-ПММА при условии возможности изменения углов внутреннего вращения в боковой группе, так же как и в основной цепи. Часть этой карты представлена на рис. 2.

Структуры, соответствующие моделям цепи с периодом идентичности в пять звеньев, обозначены на карте как B, C и D, однако во всех этих трех случаях энергия больше, чем для структуры, обозначенной на карте A. Структура A близка к спирали большого радиуса с десятью (вместо пяти) звеньями в одном шаге, более того она близка к плоской транс-конформации изотактической цепи! Тадокоро [6] удалось блестяще разрешить противоречие между результатами определения периода идентичности методами рентгеноструктурного и конформационного анализа изолированной цепи — каждая пара цепей образует структуру таким образом, что пе-

риод идентичности спирали 10/1 делится пополам, что практически соответствует локальной конформации почти плоского зигзага. Ниже представлена модель двойной спирали изо-ПММА.



Тот факт, что почти плоская конформация изотактической цепи обладает низкой энергией, может показаться странным и никак не мог быть предсказан заранее, однако и в этом случае причина заключается в небольшом изменении валентного угла при CH_2 -группе (124°).

Вторым доказательством возможности существования изотактического полимера в конформации, близкой к плоскому зигзагу, послужили кристаллические гели изотактического ПС, впервые исследованные Келлером и др. [7]. На рис. 3, а представлена часть энергетической карты, построенной для мезо-диад ПС. Эта карта (одна из многих, рассчитанных нами) соответствует валентному углу при CH_2 -группе в 112° и небольшому искажению конформации бензольных колец.

Как видно из рисунка, минимум энергии в области пары углов внутреннего вращения $165^\circ + \delta$, $-165^\circ + \delta$, где $|\delta| \leq 15^\circ$, даже глубже, чем для «классических» пар углов: 60° , 180° или 180° , -60° (последний случай на карте не показан).

Однако нетрудно показать (это было сделано, например, Хегеле [8]), что повторение пар углов внутреннего вращения θ , $-\theta$ (в нашем случае 165° , -165°) соответствует вращению относительно кольца, а не относительно цепи.

Вернемся теперь к результатам рентгеноструктурного анализа кристаллических гелей изотактического ПС: они свидетельствуют о наличии спирального расположения структурных единиц, включающих два (а не одно) мономерных звена с размером соответствующей ячейки 5,1 Å. Такое значение трудно объяснить наличием конформации, сильно отличающейся от плоского зигзага.

Если отрезок цепи, составляющий шаг спирали, содержит два мономерных звена, то можно видеть, что вытянутая цепь, удовлетворяющая требованию наличия меридианального рефлекса в 5,1 Å, может быть получена при следующем наборе углов: ... $165^\circ + \delta$, $-165^\circ - \delta$, θ_1 , θ_2 ..., где θ_1 и θ_2 отклоняются от 180° , но с одним и тем же знаком.

Такая область значений θ_1 и θ_2 не очевидна из вида энергетической карты, представленной на рис. 3, а, однако допущение возможности небольшого изменения валентных углов и углов внутреннего вращения, определяющих ориентацию бензольного кольца, позволяет получить значения углов внутреннего вращения, казавшиеся ранее недостижимыми (сравним, например, пару углов, обозначенных звездочкой на рис. 3, а и б).

Хотя точный расчет структуры цепи ПС в кристаллических гелях тре-

бует более точной процедуры минимизации энергии по всем внутренним координатам (например, как показывают предварительные расчеты, бензольные кольца обладают меньшей энергией, если они расположены не в строго шахматном порядке) и сравнения результатов расчета с данными рентгеноструктурного анализа, все сказанное выше указывает на то, что изотактический ПС может иметь сильно вытянутую конформацию.

Заметим также, что, насколько нам известно, структура, рассмотренная выше, является первым примером спиральной конформации изотак-

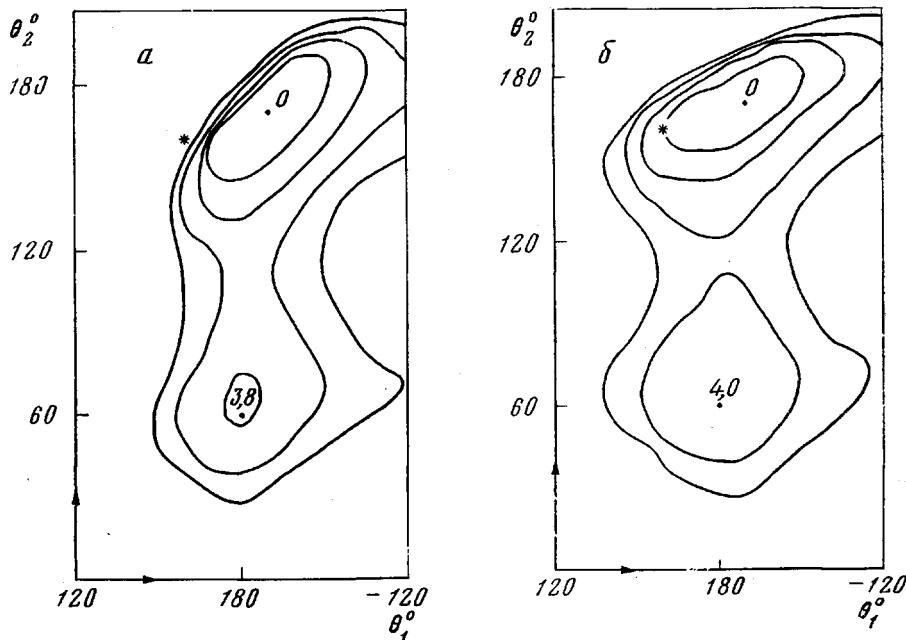


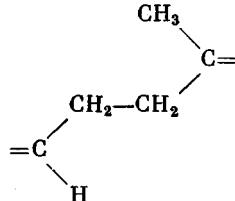
Рис. 3. Карта конформационной энергии изотактического ПС
 а — валентный угол 112° при CH_2 -группе; б — валентный угол 116° , отклонение бензольных колец от шахматного расположения 10° . Сплошные линии проведены через каждые $2 \text{ ккал/осново-моль}$

тического винилового полимера с шагом спирали, включающим два мономерных звена.

Неупорядоченные конформации макромолекул в кристаллическом состоянии*. Вопрос о том, насколько частные случаи разупорядоченных конформаций макромолекулы совместимы с кристалличностью полимера, т. е. с неким трехмерным порядком (трехмерный порядок не обязательно относится ко всем атомам, это может быть только часть атомов и даже только некоторые параметры структуры), решается положительно.

Рассмотрим полученные нами недавно результаты по 1,4-*цис*-полизопрено и ПТФЭ. Для обоих этих полимеров характерна конформационная изомерия звеньев цепи [9].

Конформационную изомерию 1,4-*цис*-полизопрена [10] можно описать следующим образом. Каждое звено типа



* Совместно с Г. Гуэрра.

может с какой-то вероятностью обладать набором углов внутреннего вращения

$$\theta_1 = 120^\circ \quad \theta_2 = 180^\circ \quad \theta_3 = -120^\circ$$

A_+ T A_-

где A означает антиклинную, а T — транс-конформацию, или

$$\theta_1 = -120^\circ \quad \theta_2 = 180^\circ \quad \theta_3 = 120^\circ$$

С учетом рис. 4, a структура может быть представлена как чередующаяся последовательность звеньев A_{ij} и B_{kl} , построенная так, чтобы ориентации CH_2-CH_2 -связей попарно совпадали.

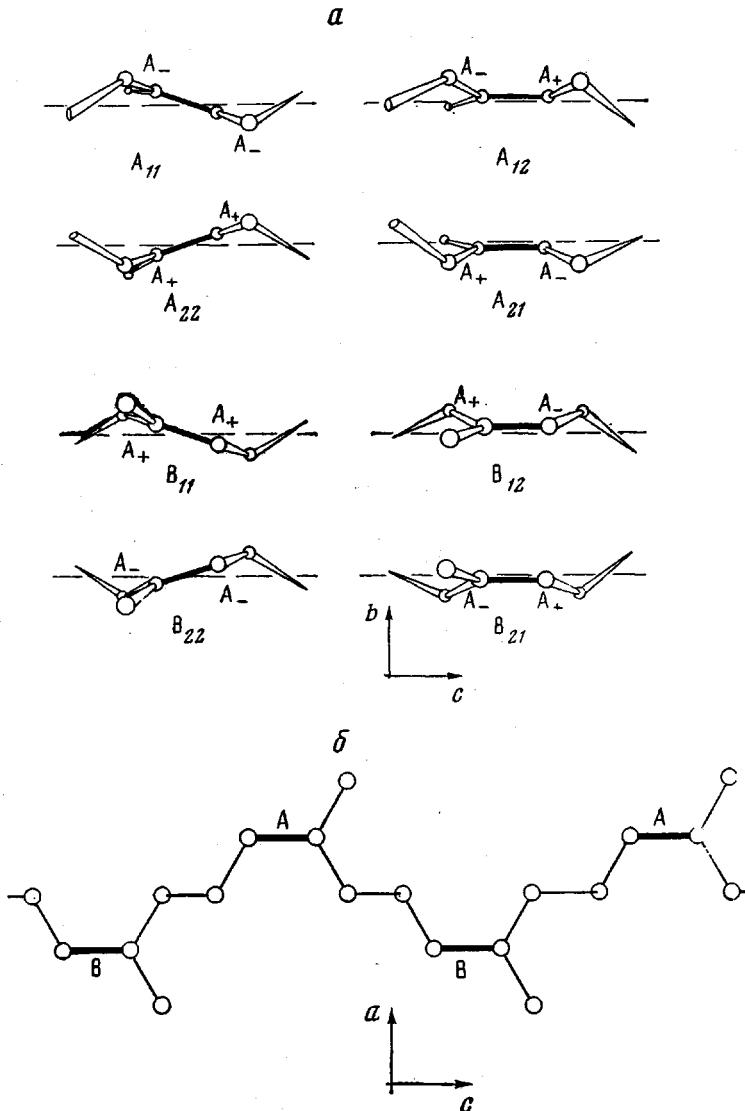


Рис. 4. Возможные расположения звеньев 1,4-циклоизопрена неупорядоченной структуры (а) и конформация макромолекулы в *ac*-плоскости (с любыми индексами звеньев А и В) (б).

А обозначает звенья с «нижней» двойной связью, В — с «верхней». За звеньями А-группы могут располагаться только звенья В-группы и наоборот. Кроме того, для совпадения ориентации CH_2-CH_2 -связей первый индекс любого звена последовательности должен быть равен второму индексу предыдущего звена

Легко видеть, что абсолютное совпадение A_{ij} и B_{kl} звеньев (индексы i, j, k, l указывают на две возможные ориентации связей CH_2-CH_2) требует, чтобы $j=k$, $l=i$. Таким образом, независимо от того, какая из двух возможных конформаций существует вблизи каждой связи CH_2-CH_2 (A_+TA_- или A_-TA_+), форма цепи в целом остается в *ac*-проекции неизменной (рис. 4, б).

Трехмерный порядок сохраняется, так как четыре звена в каждом наборе (А или В) имеют зависимые координаты, что обусловлено частичным или полным зеркальным отображением атомов цепи в кристаллографической плоскости $y=-\frac{1}{8}$: x и z — координаты атомов углерода — идентичны для всех четырех типов звеньев, которые могут находиться на любом произвольном месте, тогда как $y_i=-\frac{1}{8}+\Delta y_i$ или $y_i=-\frac{1}{8}-\Delta y_i$. При этом возможны различные случайные последовательности конформаций при условии сохранения расположения цепи вдоль одной оси, обусловленные небольшими изменениями валентных углов и слабыми отклонениями углов внутреннего вращения от антиклиновой и *транс*-формы соответственно.

Совсем недавно мы исследовали конформацию цепи высокотемпературной модификации ПТФЭ [11]. Энергетическое и геометрическое рассмотрение в сочетании с рентгеновскими данными позволяет предположить модель, в которой спиральность вдоль цепи часто нарушается.

Качественно такую модель можно представить как

$$\dots T_+TT-T-TT_+T_+TT-T-TT_+TT-T\dots,$$

где T_+ — угол внутреннего вращения $+163,5^\circ$; T — $+180^\circ$ и T_- — $-163,5^\circ$.

Упорядоченное повторение T_+ -связей или T_- -связей соответствует спиральной конформации низкотемпературной модификации.

Несмотря на общую неупорядоченность, атомы фтора остаются на фиксированном расстоянии от оси (т. е. ось цепи остается прямолинейной), причем изменения валентных углов (всегда не больше $0,4^\circ$) и межатомных расстояний (всегда не больше $0,003 \text{ \AA}$) минимальны и энергетически не существенны.

Расчет «жидких» цепей полиэтилена методом Монте-Карло*. От исследования разупорядоченных конформаций цепей при сохранении трехмерного порядка для некоторых параметров структуры мы перешли к рассмотрению возможности построения модели «структурь» аморфных полимеров.

Выяснение вопроса организации молекул полимера в аморфном состоянии является одной из самых животрепещущих проблем современной науки о полимерах [12].

Мы исходили из того факта, что дифрактограмма жидкого нормального алкана практически идентична дифрактограмме ПЭ в расплаве [13]. Поэтому мы начали изучать молекулы нормальных алканов (вначале C_{10} , затем C_{50}) методом Монте-Карло.

Обычные физические системы содержат порядка 10^{23} частиц, тогда как моделирование на ЭВМ систем, содержащих $\sim 10^3$ частиц, уже значительно осложнено из-за слишком больших затрат машинного времени и так называемых «границых» эффектов.

Для того чтобы избежать этих эффектов, мы применили широко распространенный прием рассмотрения периодически повторяющейся структуры, которая только локально «подобна жидкости» (модель с периодическими граничными условиями).

Этот прием состоит в рассмотрении ячейки (основная ячейка) объема V , содержащей N атомов ($N \sim 10^3$) и окруженной со всех сторон идентичными (воображаемыми) ячейками, содержащими то же число частиц и в точности повторяющими конфигурацию основной ячейки. Когда в ос-

* Совместно с Г. Авитабиле, А. Тузи, М. Вакателло.

новной ячейке происходит перемещение какого-то атома, соответствующие атомы во всех остальных воображаемых ячейках тоже перемещаются аналогичным образом. Такое рассмотрение позволяет избежать «границных» эффектов.

Двумерный пример приведен на рис. 5. Мы моделировали движение молекул n -алканов, беря в качестве исходных как упорядоченные, так и неупорядоченные начальные состояния. Достаточно типичным может быть, например, случай, когда ячейку размера 30 Å наполняли атомами углерода молекул C_{30} в соответствии с экспериментально наблюдаемой плотностью.

Считали, что крутильные взаимодействия описываются потенциалом Тейлора, а взаимодействия валентно-несвязанных CH_2 -групп — потенциалом Мезона-Крейвоя. Валентные углы и длины связей считали постоян-

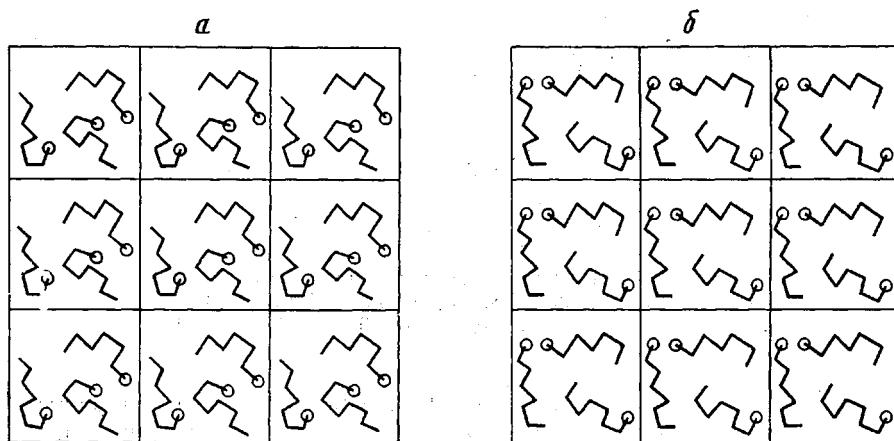


Рис. 5. Двумерная модель с периодическими граничными условиями для ансамбля неупорядоченных углеводородных молекул (а) и иллюстрация движения молекул (б)

Атомы, обведенные кружком на рисунке а, «отрываются» от одного конца молекулы, а к другому концу «прицепляются» атомы, обведенные кружком на рисунке б

ными. Процедура перемещения молекул с их исходных позиций заключалась в случайному «навешиванию» одного атома на конец молекулы, принимая во внимание его статистический вес (если это происходило), от другого конца молекулы один атом «отрывали».

Этот процесс продолжали до установления состояния равновесия, выбирая условия таким образом, чтобы сначала «движение» происходило легко. После того как произойдет порядка 10^5 перемещений, система полностью «забывает» свое начальное состояние, однако мы проводили таких перемещений во много раз больше, считая, что после этого расположение молекулы можно считать равновесным по отношению к принятому потенциальному.

Зная координаты всех углеродных атомов, можно было рассчитывать некоторые свойства. Вот некоторые из полученных результатов.

1. Распределение ТГ, ГТ, ТТ и ГГ соответствует распределению, предсказываемому на основе поворотно-изомерной модели изолированной молекулы [14].

2. Размеры молекул имели разумные значения ($\langle r^2 \rangle / nl^2 = 5,1$; $\langle s^2 \rangle / nl^2 = 0,71$) для конформации случайного клубка (поворотно-изомерная теория Флори дает $\langle r^2 \rangle / nl^2 = 5,6$; $\langle s^2 \rangle / nl^2 = 0,75$).

3. Для ПЭ рассчитанные параметры рентгенограммы близки к экспериментальным (рис. 6) (заметим, однако, что гало при $2 \sin \theta / \lambda = 4,5 \text{ \AA}$ во втором случае выражено несколько сильнее).

4. Корреляционные функции между «мета» векторами (соединяющими атомы C_i и C_k в звене $C_i \equiv C_k \equiv C_l$) как функции расстояния между C_k -атомами в различных молекулах даже при таких малых расстояниях, как 5 Å, не свидетельствуют о наличии корреляции в ориентации соседних молекул.

Таким образом, наши расчеты на модели случайного клубка для молекул жидких углеводородов показали, что экспериментально наблюдаемая плотность вопреки ожиданиям может быть достигнута путем монте-

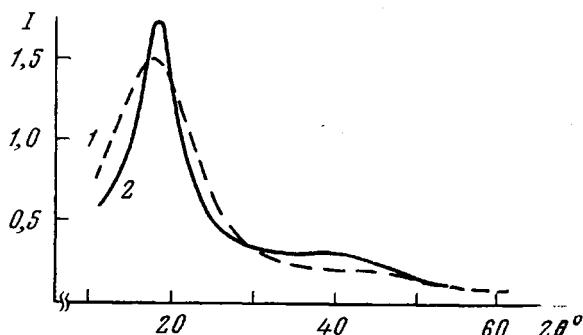


Рис. 6. Интенсивность рассеивания рентгеновых лучей, рассчитанная методом Монте-Карло (1) и экспериментально наблюданная (2) для ПЭ ($\text{Cu}K\alpha$)

ловского «наполнения» модельной ячейки, и аморфное гало на рентгенограмме, которое многие из нас считали доказательством наличия агрегатов макромолекул, может быть воспроизведено с той же интенсивностью и в том случае, когда нет никаких признаков параллельной укладки цепей.

Институт химии
Неаполь, Италия

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Europ. Polymer J.*, **12**, 831, 1976.
2. V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Frasci, P. Corradini, *Europ. Polymer J.*, **12**, 323, 1976.
3. P. Corradini, *Chimica e Industria*, **55**, 122, 1973.
4. G. Allegra, E. Benedetti, C. Pedone, *Macromolecules*, **3**, 727, 1970.
5. H. Tadokoro, K. Tai, M. Yokoyama, M. Kobayashi, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **11**, 825, 1973.
6. H. Hiroshi, H. Tadokoro, Y. Chatani, *Macromolecules*, **9**, 531, 1976.
7. E. D. T. Atkins, D. H. Isaac, A. Keller, K. Miyasaka, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **15**, 211, 1977.
8. L. Beck, P. C. Hägele, *Colloid. Polymer Sci.*, **254**, 228, 1976.
9. P. Corradini, *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, 1975, No. 51, 1.
10. E. Benedetti, P. Corradini, C. Pedone, *Europ. Polymer J.*, **11**, 585, 1975.
11. P. Corradini, G. Guerra, *Macromolecules*, **10**, 1410, 1977.
12. P. Corradini, *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, 1975, No. 50, 327.
13. M. Vacatello, A. Tuzi, G. Avitabile, P. Corradini, *Rend. Acc. Sci., Napoli*, v. 46 (in press).
14. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.

**SOME RESULTS OF THE CONFORMATIONAL ANALYSIS
OF POLYMER CHAINS**

Corradini P.

Summary

The purpose of this paper is to show some applications of the conformational analysis to the understanding of the organization of macromolecules in the semicrystalline and amorphous states. Emphasis on results obtained in our laboratories will be given. The following three topics will be discussed: 1) conformational energy calculations of the chain structure of some isotactic polymers; 2) compatibility of conformational disorder along the chain of a polymer with long range order; 3) Monte-Carlo calculations related to the structure of «liquid» polyethylene. For the first two topics, the importance of taking into account not only the variability of internal rotation angles, but also the variability of valence angles will be stressed, and illustrated with pertinent examples. Intriguing cases of polymer structures resisting the effort of finding a solution have been solved by appropriate consideration of the variability of the valence angles. For the third topic, preliminary evidence will be given that bundles of chains are not present at equilibrium in the melt of polyethylene and their existence is not required to explain the X-ray diffraction data with its characteristic 4,5 Å halo.
