

УДК 541.64:539(199+171)

## КОНФОРМАЦИИ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

*Бирштейн Т. М., Меркурьева А. А., Горюнов А. Н.*

Рассмотрены локальные конформации стереорегулярных цепей полиметилакрилата. Для них, а также для стереонерегулярных цепей ПМА рассчитаны средний квадрат дипольного момента  $\langle \mu^2 \rangle$  и параметр корреляции  $g = \langle \mu^2 \rangle / n m^2$ ,  $n \rightarrow \infty$  ( $n$  – степень полимеризации,  $m$  – дипольный момент монозвена). В изотактических цепях полиметилакрилата преимущественно реализуются *tg*- (или *gt*-) конформации (60–80% мономерных единиц), заметная доля (40–20%) находится в *tt*-конформации, служащей стыком между ними. Мономерные единицы синдиотактических цепей полиметилакрилата в основном имеют *tt*-конформацию (75–80%) с участием (~20%) *gg*-конформаций; до 7% мономерных единиц принимает *gt*- и *tg*-конформации. Для стереорегулярных цепей полиметилакрилата  $g > 1$  во всем интервале допустимых значений энергетических параметров. Для стереонерегулярных цепей полиметилакрилата величина  $g$ , близкая к экспериментальной, может быть получена только в предположении о сильной заторможенности вращения бокового при-веска.

Конформационная структура и свойства макромолекул полиакрилового и полиметакрилового рядов служат предметом исследования уже в течение длительного времени. В последние годы такие макромолекулы привлекли к себе особое внимание в связи с проблемой внутримолекулярного структурирования в растворах. Оказалось, что молекулы полиметакриловой кислоты в водных растворах образуют внутримолекулярные структуры, поджатые гидрофобными взаимодействиями [1]. Эти макромолекулы оказались также важной компонентой межмолекулярных комплексов [2]. Наконец, молекулы полиакрилового и полиметакрилового рядов с длинными цепными боковыми группами обладают рядом специфических свойств, связанных с взаимной укладкой боковых групп [3].

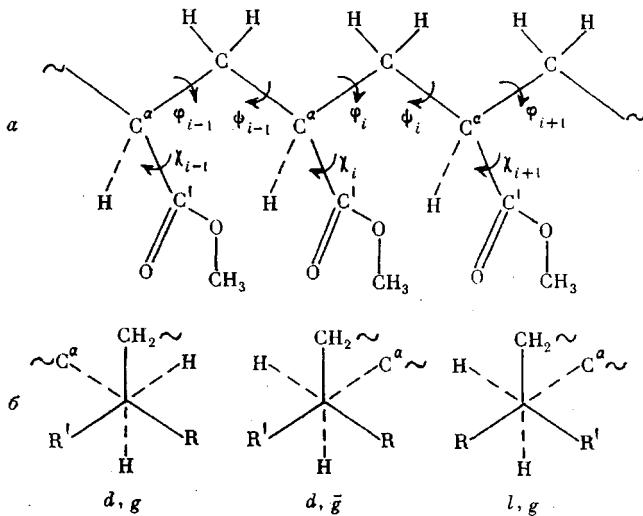
Молекулы полиакрилового ряда и их простейший представитель полиметилакрилат (ПМА) являются примером монозамещенных виниловых цепей типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ . В литературе имеются два различных подхода к конформациям таких цепей. С одной стороны, в работах Бирштейн и Птицына [4], относящихся к периоду становления конформационной статистики, предполагалось, что реализуются лишь наиболее устойчивые конформации мономерных единиц, т. е. значения углов поворота около связей  $-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ , разделяющих  $-\text{CHR}-$  группы (например, *транс-gooш* и *гош-транс*-конформации в изотактических диадах). Статистическая свернутость цепей обеспечивается перемешиванием этих конформаций по цепи. С другой стороны, согласно более поздним оценкам Флори [5], набор конформаций мономерных единиц оказывается более широким (например, для изотактических диад возможна реализация *транс-транс*-конформации), а возможности их последовательного появления в цепи, напротив, более ограничены (например, последовательность *(транс-gooш)-(гош-транс)* в изотактической цепи полностью запрещена).

Недавно Флори с сотрудниками последовательно применил такой подход для изучения конформаций ряда поливиниловых цепей [6–10]. В частности, были построены карты конформационной энергии и рассчитаны невозмущенные размеры цепей ПММА [7] и ПМА [10].

Как известно [4], наряду с размерами большой чувствительностью к конформационной структуре обладает дипольный момент макромолекулы. Эту экспериментально исследуемую характеристику детально рассчитывали для монозамещенных виниловых цепей в модели [4] и было получено согласие теории с опытом. В настоящей работе проведен расчет дипольного момента цепей ПМА, основанный на модели и конформационных параметрах работ Флори [6, 7, 10], и полученные результаты сопоставлены с опытом.

**Поворотные изомеры в цепях ПМА.** В этом разделе кратко воспроизведятся результаты работ [6, 7, 10], которые будут использованы в дальнейшем. Проведенный в работе [10] расчет конформационных энергий участков цепей ПМА показал, что взаимодействия близких по цепи групп обеспечивают появление хорошо выраженных минимумов потенциальной энергии, так что статистику внутреннего вращения естественно рассматривать в поворотно-изомерном приближении [4, 5, 11]. При этом минимумы энергии приблизенно отвечают скрещенным конформациям связей главной цепи, т. е. осуществляются *транс*- (*t*) и *гош*- (*g* и *g*<sup>−</sup>) поворотные изомеры.

Ниже приведен участок цепи ПМА в плоской *транс*-конформации (угол вращения  $\chi=0$  при *цик*-расположении связей  $C'=O$  и  $C^\alpha-H$ ,  $\angle CC^\alpha C=112^\circ$ ,  $\angle C^\alpha CC=114^\circ$ ). На схеме *б* представлены *гош*-изомеры для *l*- и *d*-связей.



Здесь и в дальнейшем привесок R обозначает группу  $-COOCH_3$ , а  $R'=H$ . Номенклатура поворотных изомеров (выбор *g* и *g*<sup>−</sup> изомера) связана со стереохимией цепи таким образом, что каждому из изомеров отвечает определенное взаимное расположение двух троек связей и не делается различия между двумя структурами, связанными отражением в плоскости (схема *б*). Такая номенклатура, предложенная недавно в работе [6], оказывается удобнее принятой ранее [4, 5], приводя к более компактной форме записи матриц статистических весов. Отметим, что изо- и синдиотактические цепи в рассматриваемой терминологии представляют собой последовательности связей ...*ldldldld...* и ...*lddllddl...* соответственно. Две связи, примыкающие к  $-C^\alpha-$ , всегда разноименны, а соединяющие соседние  $-C^\alpha-$ , разноименны в изотактической диаде и одноименны в синдиотактической. Последовательности *g* изомеров одного знака

в изотактических цепях отвечают чередующиеся направления вращения около соседних связей цепей, а в синдиотактических — попарно чередующиеся знаки [12].

Анализ конформационных энергий  $t$ ,  $g$  и  $g^-$  изомеров поливиниловых цепей с плоской структурой массивного бокового привеска [6], в том числе и ПМА [10], показывает, что  $g^-$  изомеру отвечает высокая энергия, т. е. крайне малый статистический вес. Это позволяет исключить  $g^-$  изомер из дальнейшего рассмотрения, ограничиваясь лишь двумя поворотными изомерами  $t$  и  $g$ . При этом оказывается, что корреляция вращений распространяется лишь на соседние пары связей, т. е. существенную роль играют взаимодействия, зависящие от одного и двух последовательных углов внутреннего вращения (взаимодействия первого и второго порядков [4]).

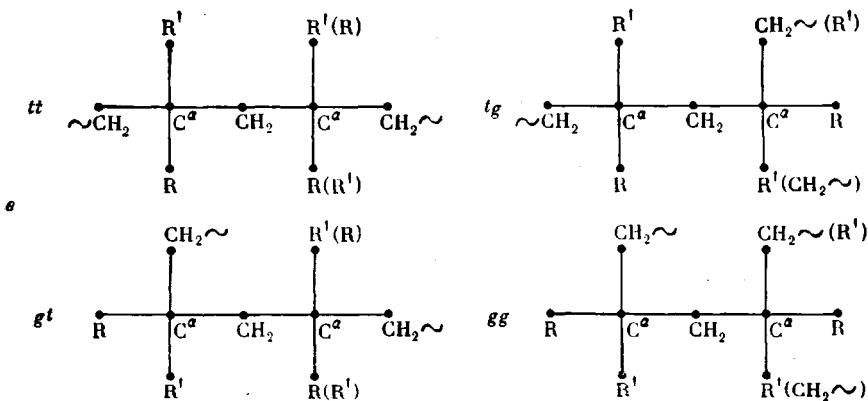
С учетом сказанного, характеристики внутреннего вращения полностью описываются матрицами статистических весов порядка  $2 \times 2$ , которые могут быть представлены в виде [6, 10]

$$U' = \frac{t}{g} \begin{vmatrix} t & g \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad (1)$$

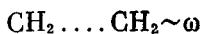
$$U''_{изо} = \frac{t}{g} \begin{vmatrix} t & g \\ \omega'' & 1/\eta \\ 1/\eta & \omega/\eta^2 \end{vmatrix} \quad (2)$$

$$U''_{синдио} = \frac{t}{g} \begin{vmatrix} t & g \\ 1 & \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & 1/\eta^2 \end{vmatrix} \quad (3)$$

Здесь  $U'$  и  $U''$  — матрицы статистических весов для поворотов около пары связей, примыкающих к  $-C^\alpha-$  и разделяющих соседние  $-C^\alpha-$  соответственно; индексы при  $U''$  указывают на стереохимию диады. Все взаимодействия первого и второго порядков включены в матрицы  $U''$ , а матрица  $U'$  указывает лишь на «пентановый эффект» (нулевое значение элемента (2,2)). Взаимодействия первого порядка задаются статистическими весами  $\eta$  и 1 для  $t$ - и  $g$ -изомеров соответственно. Для взаимодействий второго порядка в каждой конформации учитываются [6] лишь вклады тех групп, которые оказались по одну сторону от плоскости двух разделяющих их связей главной цепи. На схеме  $\sigma$  (вид на  $i$ -й мономер сверху) приведены возможные конформации мономеров при изотактическом (в скобках — синдиотактическом) присоединении.



Статистические веса этих взаимодействий задаются параметрами



$$R \dots CH_2 \sim \omega' \quad (4)$$

$$R \dots R \sim \omega''$$

Взаимодействия  $R'=H$  с другими группами, как и обычно для монозамещенных поливиниловых цепей, не учитываются.

Входящие в формулы (1)–(3) параметры могут быть, в принципе, определены путем прямого расчета конформационных энергий с помощью потенциалов межатомного взаимодействия. Однако в таких расчетах имеется известная неопределенность, основным источником которой является отсутствие разработанной на количественном уровне схемы учета взаимодействия цепи с растворителем. Обычно используемые потенциалы взаимодействия представляют собой вакуумные потенциалы, тогда как в реальных условиях расходящиеся на большое расстояние группы погружаются в растворитель, что приводит к эффективному уменьшению межатомного притяжения рассматриваемых групп при контакте. Эффект становится особо существенным при больших размерах взаимодействующих групп, т. е. в случае многоатомных R-групп [7, 9]. Поэтому Флори с сотрудниками [10] определяют параметры матриц (1)–(3) для ПМА, комбинируя данные конформационных расчетов с результатами прямого сопоставления рассчитанных и экспериментальных значений невозмущенных размеров  $\langle h^2 \rangle$  цепей. Для атактического ПМА экспериментальное значение характеристического отношения  $C_\infty = (\langle h^2 \rangle / Nl^2)_{N \rightarrow \infty}$  ( $N$  – число связей в цепи,  $l$  – длина связи) равно  $8,4 \pm 0,5$  [13]. В результате найдена [10] удовлетворительная система параметров

$$\omega = 1,3 \exp(-800/T) \quad (5)$$

$$\omega' = 1,4 \exp(-800/T)$$

$$\omega'' = 1,2 \exp(-E_{\omega''}/RT) \quad (6)$$

$$\eta = 1,0 \exp(-E_\eta/RT),$$

где

$$0,6 < E_{\omega''} < 1,4 \text{ ккал/моль} \quad (7)$$

$$-0,4 < E_\eta < -0,1 \text{ ккал/моль}$$

Мы используем эту систему параметров для определения других конформационных характеристик молекул ПМА.

**Локальная конформационная структура стереорегулярных цепей.** Начнем с выяснения локальной конформационной структуры стереорегулярных цепей, т. е. с определения распределения конформаций пар связей. Вероятность  $w(\Omega_\alpha, \Omega_\beta)$  осуществления конформации  $\Omega_\alpha, \Omega_\beta$  определяется [4] следующим выражением (в случае длинной цепи, т. е. при степени полимеризации  $n \gg 1$ ):

$$w(\Omega_\alpha, \Omega_\beta) = \frac{1}{n} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln g_{\alpha\beta}} = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln g_{\alpha\beta}} \quad (8)$$

где  $Z \approx \lambda_1^n$  – статистическая сумма цепи,  $g_{\alpha\beta}$  – статистический вес конформации  $\Omega_\alpha, \Omega_\beta$  для пары соседних связей,  $n=N/2$  – степень полимеризации, а  $\lambda_1$  – максимальное собственное число матрицы  $U=U'U''$ , определяющей статистическую сумму полимерной цепи с чередующимися связями двух типов.

В результате несложных вычислений по формулам (1)–(3), (8) получаем аналитические выражения для вероятности  $w(\Omega_\alpha, \Omega_\beta)$  различных поворотов около пар связей, примыкающих к  $C^\alpha$  и разделяющих соседние  $C^\alpha$ . Повороты около связей  $C^\alpha-CH_2-C^\alpha$ , согласно работе [4], определяют конформации мономерных единиц.

В таблице приведены численные значения вероятностей, найденные при нескольких значениях  $E_\eta$  и  $\omega''$ , лежащих в допустимых энергетических пределах (7) для ПМА. В последнем столбце таблицы приведены рассчитанные значения невозмущенных размеров  $C_\infty = \langle h^2 \rangle / Nl^2$  при  $N \rightarrow \infty$ , полностью воспроизводящие результаты работы [10].

Как видно из таблицы, характерным мотивом структуры изотактических цепей ПМА, описываемых конформационными параметрами формул (5)–(7), являются  $tg$ - (или  $gt$ )-конформации соседних связей, реализующиеся у 60–80% связей. Преобладание  $tg$ -конформаций является общим правилом для изотактических цепей типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  при различной

Вероятности локальных конформаций и размеры цепей ( $T=300$  К)

| Стереохимическая структура | Энергия, ккал/моль |            | $w(\Omega_\alpha, \Omega_\beta)^*$ |         |      | $C_\infty = \frac{\langle h^2 \rangle}{Nl^2}, N \rightarrow \infty$ |
|----------------------------|--------------------|------------|------------------------------------|---------|------|---|
|                            | $E_\eta$           | $\omega''$ | $tt$                               | $tg=gt$ | $gg$ |   |
| Изо                        | -0,2               | 1,4        | 0,19                               | 0,40    | 0,01 | 7,8   |
|                            |                    |            | 0,18                               | 0,41    | —    |   |
|                            |                    | 0,6        | 0,37                               | 0,31    | 0,01 | 6,2   |
|                            | -0,4               | 0,6        | 0,35                               | 0,32    | —    | 5,6   |
|                            |                    |            | 0,42                               | 0,28    | 0,01 |   |
|                            |                    | 0,40       | 0,30                               | —       | —    |   |
| Синдио                     | -0,2               | —          | 0,74                               | 0,04    | 0,19 | 17,3  |
|                            | -0,4               | —          | 0,55                               | 0,22    | —    | 21,6  |
|                            |                    |            | 0,80                               | 0,04    | 0,13 |   |
|                            |                    | 0,67       | 0,17                               | —       | —    |   |

\* Вероятности поворотных изомеров около связей  $\text{C}^\alpha-\text{CH}_2-\text{C}^\alpha$  (конформации мономерных единиц) — верхняя строка и  $\text{CH}_2-\text{C}^\alpha-\text{CH}_2$  — нижняя строка.

структуре привеска R [4, 5]. В кристалле такие цепи принимают конформацию спирали ( $tg$ )<sub>n</sub>. В то же время, согласно таблице и в отличие от данных работы [4], заметная часть мономерных единиц (40–20%) имеет не реализующуюся в кристалле  $tt$ -конформацию. Эта конформация служит мостиком для перехода от последовательности  $tg$ -конформаций в участке цепи к последовательности  $gt$ -конформаций в соседнем участке; прямой переход между такими последовательностями полностью запрещен.

В синдиотактических цепях ПМА, согласно таблице, мономерные единицы имеют в основном плоскую  $tt$ -конформацию (75–80%) с участием до 15–20%  $gg$ -конформации. Предельно свернутые  $gg$ -конформации всегда изолированы. Такая структура обсуждалась в работе [4] как характерная для целого ряда синдиотактических цепей типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ , принимающих в кристалле плоскую ( $tt$ )<sub>n</sub>-конформацию. Небольшое отличие состоит лишь в появлении в таблице малой добавки  $gt$ - и  $tg$ -конформаций мономерных единиц (~7%), не рассматриваемых в работе [4].

**Расчет среднего квадрата дипольного момента стереорегулярных цепей ПМА.** Расчет среднего квадрата дипольного момента макромолекулы  $\langle \mu^2 \rangle$  и относительной величины, параметра корреляции  $g = \langle \mu^2 \rangle / nm^2$  ( $n$  – степень полимеризации,  $m$  – дипольный момент мономерной единицы), проводился развитыми ранее методами конформационной статистики цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости и коррелированными вращениями около соседних звеньев. В терминах работ [4, 5] имеем для цепей с  $n \gg 1$

$$\langle \mu^2 \rangle = nm^2 [2(A^T \times E_3)(E_{3v} - W)^{-1}(A \times E_3) - E_3]m, \quad (9)$$

где  $m$  – вектор дипольного момента мономерной единицы (в локальной системе координат);  $E_3$  и  $E_{3v}$  – единичные матрицы порядка 3 и 3v ( $v=2$  – число поворотных изомеров при вращении около каждой связи);  $A^T$  и

$\mathbf{A}$  – взаимнонормированные правые и левые векторы матрицы  $\mathbf{U}=\mathbf{U}'\mathbf{U}''$ , отвечающие ее максимальному собственному числу  $\lambda_1$ ; матрица  $\mathbf{W}$  порядка  $3v$  равна

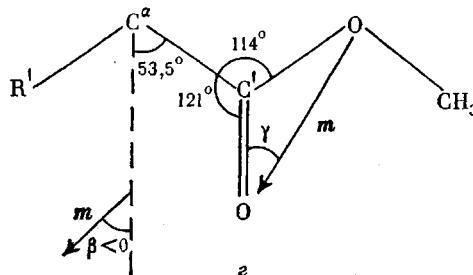
$$\mathbf{W} = \frac{(\mathbf{U}' \times \mathbf{E}_s) \mathbf{S}' (\mathbf{U}'' \times \mathbf{E}_s) \mathbf{S}''}{\lambda_1}, \quad (10)$$

где  $\mathbf{S}'$  и  $\mathbf{S}''$  – обобщенные матрицы (порядка  $3v$ ) вращения около связей двух типов (предшествующей и следующей за  $C^\alpha$ ).

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}(t) + \mathbf{S}(g) \quad (11)$$

Знаки  $\times$  и  $+$  означают произведение и прямую сумму, соответственно [4, 5].

В цепях ПМА дипольный момент  $|\mathbf{m}|=1,8D$  лежит в плоскости сложноэфирной группы.



На схеме  $g$  показано направление суммарного дипольного момента мономерного звена при  $\chi=0$ . Ориентация диполя относительно связей главной цепи зависит от угла  $\chi$  поворота сложноэфирной группы около связи  $C^\alpha-C'$  (связи  $C^\alpha-R$ ). Согласно результатам конформационных расчетов [10], минимумам энергии отвечает расположение эфирной группы в плоскости, перпендикулярной плоскости примыкающих связей главной цепи ( $\chi=0$  или  $180^\circ$ ). При фиксированном значении  $\chi$  в минимумах диполь располагается в той же перпендикулярной плоскости и его ориентация характеризуется углом  $\beta$  между диполем  $m$  и биссектрисой валентного угла  $\angle CC^\alpha C$  в главной цепи.

На рис. 1 представлены рассчитанные нами зависимости фактора корреляции  $g$  от угла  $\beta$  для стереорегулярных цепей ПМА. Положительные значения  $\beta$  на рис. 1 отвечают отклонению диполя от биссектрисы в сторону связи  $C^\alpha-R$ , отрицательные – в сторону  $C^\alpha-R'$  (как на схеме  $g$ ). Данные приведены при значениях параметров, указанных в подписи к рисунку; при других значениях, отвечающих условиям уравнений (5)–(7), характер зависимости сохраняется. Как видно из рис. 1, для диполя, жестко связанного с главной цепью и лежащего в перпендикулярной плоскости, фактор корреляции  $g$  сильно зависит от ориентации диполя в этой плоскости. Наибольшее значение  $g$ , заметно превышающее единицу, отвечает диполям, ориентированным вдоль биссектрисы или слабо отклоняющимся от нее.

С ростом угла между биссектрисой и диполем величина  $g$  убывает. Кривые зависимости  $g$  от  $\beta$  заметно асимметричны, т. е.  $g$  определяется не только величиной, но и знаком угла  $\beta$ . Так, из рис. 1 видно, что для диполя, ориентированного по связи  $C^\alpha-R$  ( $\beta \approx 55^\circ$ ),  $g=0,3-0,5$ , а для диполя, ориентированного по связи  $C^\alpha-R'$  ( $\beta \approx -55^\circ$ ),  $g=1,2-1,3$ . Отсюда следует, что для рассматриваемых конформаций характерна отрицательная корреляция между близкими по цепи связями  $C^\alpha-R$  (тенденция к антипараллельному расположению,  $g<1$ ) и положительная корреляция (тенденция к параллельному расположению,  $g>1$ ) между связями  $C^\alpha-R'$ . Этот результат не кажется удивительным, поскольку именно взаимодействие с участием массивных R-групп (запрет  $g$ -конформаций) определяет

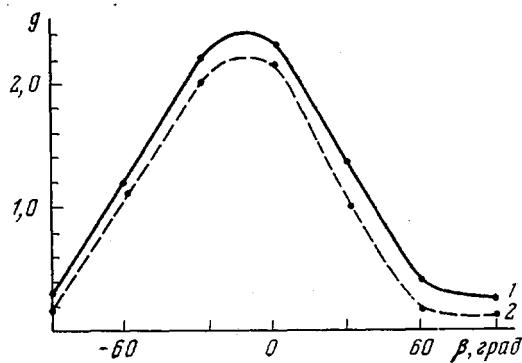


Рис. 1. Зависимость фактора  $g$  от угла  $\beta$  для изотактической (1) и синдиотактической цепей (2);  $E_{\omega''}=1,4$  ккал/моль;  $E_{\eta}=-0,2$  ккал/моль;  $T=300$  К;  $\varphi_t=10^\circ$ ;  $\Phi_g=110^\circ$

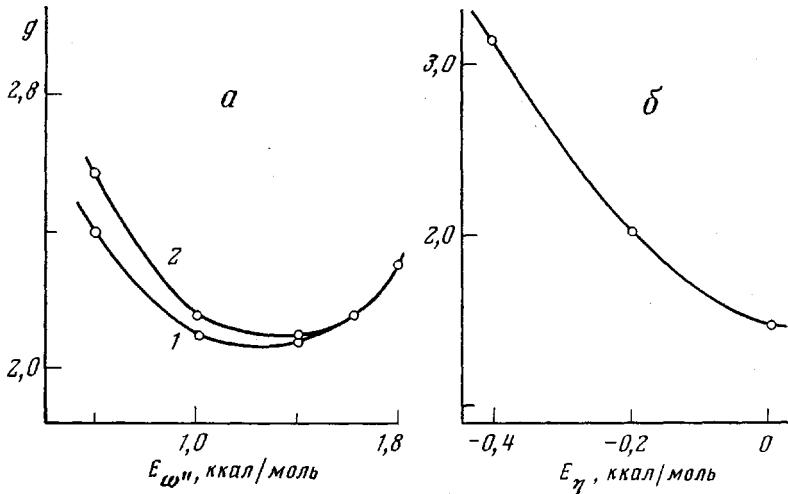


Рис. 2. Зависимость фактора  $g$  от  $E_{\omega''}$  для изотактической цепи ПМА при  $E_{\eta}=-0,2$  (1) и  $-0,4$  (2) ккал/моль (а) и от  $E_{\eta}$  для синдиотактической цепи ПМА (б);  $\beta=-35^\circ$ ,  $T=300$  К,  $\varphi_t=10^\circ$ ,  $\Phi_g=110^\circ$

локальные конформации цепи. Такой эффект обсуждался в ранней работе по расчету дипольных моментов цепей, в которой предполагалась независимость вращений около соседних связей цепи [14].

В то же время оказывается, что для реалистических моделей монозамещенных изотактических виниловых цепей с преимущественно ( $tg$ )- или ( $gt$ )-конформациями мономерных единиц зависимость фактора  $g$  от знака угла  $\beta$  связана с характером нарушения ближнего порядка. В настоящей работе, согласно Флори [5, 6, 10], предполагается, что стык ( $tg$ ) ( $gt$ ) запрещен, а переход от ( $tg$ )- к ( $gt$ )-конформациям мономерных единиц реализуется через ( $tt$ )-конформации: ... ( $tg$ ) ( $tt$ ) ( $gt$ ) ... Именно в этом случае  $C^{\alpha}-R$ - и  $C^{\alpha}-R'$ -связи неэквивалентны – фактор корреляции несимметричен по  $\beta$ . Напротив, в модели Бирштейн и Птицына [4] предполагается, что существуют лишь ( $tg$ )- и ( $gt$ )-конформации мономерных единиц и возможен ... ( $tg$ ) ( $gt$ ) ... стык. В этом случае фактор  $g$  симметричен по  $\beta$  и для диполей, направленных как по  $C^{\alpha}-R$ , так и по  $C^{\alpha}-R'$  при разумных значениях энергетических параметров,  $g < 1$  [4].

На рис. 2 приведена зависимость фактора  $g$  от энергетических параметров (в интервале (7)) для изотактических (рис. 2, а) и синдиотактических (рис. 2, б) цепей ПМА при  $\beta$  вблизи максимума кривых на рис. 1. Видно, что при такой ориентации диполей  $g > 1$  во всем рассматриваемом интервале параметров.

**Расчет среднего квадрата дипольного момента стереонерегулярных цепей ПМА.** Расчет среднего квадрата дипольного момента  $\langle \mu^2 \rangle$  и фактора  $g$  для стереонерегулярных цепей ПМА проводился методами, развитыми в работе [5]. Для цепей с  $n \gg 1$  имеем

$$\langle \mu^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathbf{J}^* [\mathbf{E}_v \mathbf{0} \dots \mathbf{0}] G_1^{(n-1)} \begin{bmatrix} (m_n^2/2) \mathbf{E}_v \\ \mathbf{E}_v \times \mathbf{m}_n \\ \mathbf{E}_v \end{bmatrix} \mathbf{J}, \quad (12)$$

где  $Z$  – статистическая сумма цепи;  $\mathbf{J}^*$  определяется как строка [10];  $\mathbf{J}$  – столбец  $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}$ ;  $\mathbf{m}_n$  – дипольный момент  $n$ -го звена цепи;  $G_1^{(n-1)}$  – последовательное произведение матриц  $G_i$  от  $i=1$  до  $i=n-1$ , причем матрица  $G_i$  имеет вид

$$G_i = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_i & (\mathbf{U}_i \times \mathbf{m}_i^T) \mathbf{S}_i & (m_i^2/2) \mathbf{U}_i \\ 0 & (\mathbf{U}_i \times \mathbf{E}_i) \mathbf{S}_i & \mathbf{U}_i \times \mathbf{m}_i \\ 0 & 0 & \mathbf{U}_i \end{pmatrix} \quad (13)$$

(здесь  $\mathbf{U}_i$  – матрица статистических весов для  $i$ -ой связи;  $\mathbf{S}_i$  – обобщенная матрица (11) вращения вокруг  $i$ -ой связи;  $\mathbf{m}_i$  – дипольный момент мономерного звена в  $i$ -ой локальной системе координат).

Расчет  $\langle \mu^2 \rangle$  (а также  $\langle h^2 \rangle$ ) проводили путем генерирования на ЭВМ методом Монте-Карло ансамбля 5 цепей из  $n=50$  мономерных единиц. Стереохимическая структура цепей задавалась вероятностью  $W_{изо}$  изотактической диады. Величины  $\langle h^2 \rangle$  и  $\langle \mu^2 \rangle$  рассчитывали для каждой из цепей ансамбля при фиксированных значениях энергетических параметров, удовлетворяющих уравнениям (5)–(7), затем проводили усреднение по ансамблю. На рис. 3 представлена зависимость  $C_\infty$  от  $W_{изо}$ , воспроизводящая результаты работы [10], а на рис. 4 – зависимость  $g$  от  $W_{изо}$ : на рис. 4, *a* при различных значениях энергетических параметров и  $\beta=-35^\circ$  (вблизи максимума на кривой рис. 1), а на рис. 4, *b* – при различных углах  $\beta$ . Линии на кривых соответствуют интервалам, в которые попадают значения, полученные в результате расчета на ЭВМ.

Видно, что в большинстве случаев зависимость  $g=g(W_{изо})$ , так же как и зависимость  $C_\infty=C_\infty(W_{изо})$ , описывается кривой, вогнутой вверх [15]. При значениях параметров, дающих близкие величины  $g_{изо}$  и  $g_{синдио}$ , наблюдается изменение направления изогнутости вдоль кривой. Однако эффекты отклонения от линейности в целом невелики. Величина  $g$  для атактических цепей убывает с уменьшением энергии  $|E_\eta|$  и с ростом  $E_\omega$ .

**Обсуждение результатов.** Для определения угла  $\beta$  между диполем мономерной единицы и биссектрисой валентного угла учтем, что

$$\begin{aligned} \beta &= -\gamma - 6^\circ \text{ при } \chi = 0^\circ \\ \beta &= \gamma - 68^\circ \text{ при } \chi = 180^\circ \end{aligned} \quad (14)$$

(см. схему 2, где приведены значения углов в привеске). Угол между диполем привеска и связью  $C'=0$  сложноэфирной группы несколько отличается от нулевого значения (характерного для амидной группы); по спектроскопическим данным  $\gamma \approx 20^\circ$  (обсуждение в работе [5]). Тогда из (14) получаем  $\beta < 0$  и  $|\beta| < 25^\circ$ , если  $\chi = 0^\circ$ , и  $-\beta = 50 - 70^\circ$ , если  $\chi = 180^\circ$ .

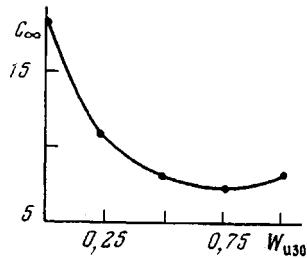


Рис. 3. Зависимость  $C_\infty$  от  $W_{изо}$  для цепи ПМА:  $E_\omega = -1,4$  ккал/моль;  $E_\eta = -0,2$  ккал/моль;  $T = 300$  К;  $\Phi_t = 10^\circ$ ,  $\Phi_g = 110^\circ$

Согласно экспериментальным данным [16],  $g=0,8$  для атактического ПМА (а также для исследованных гомологов ПМА-7 и ПМА-10, где цифры соответствуют длине углеводородного радикала в боковой цепи). Даные получены для растворов в толуоле при  $20^\circ$ .

Как показывает анализ результатов расчета (рис. 4), значения  $g < 1$  наблюдаются при  $\beta < 0$  лишь в случае достаточно больших значений  $|\beta|$ . При условии  $|\gamma| < 20^\circ$  это возможно лишь при  $\chi \approx 180^\circ$ . Существенными являются также значения энергетических параметров. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных удается получить при  $\chi = 180^\circ$ ,  $\gamma \approx 0^\circ$ ,  $E_\eta \approx -0,2$  ккал/моль,  $E_{\omega''} \approx 1,4$  ккал/моль.

До сих пор мы обсуждали значения  $g$  в случае полностью заторможенного вращения ( $\chi = 0$  или  $\chi = 180^\circ$ ). По данным работы [10] карты конфор-

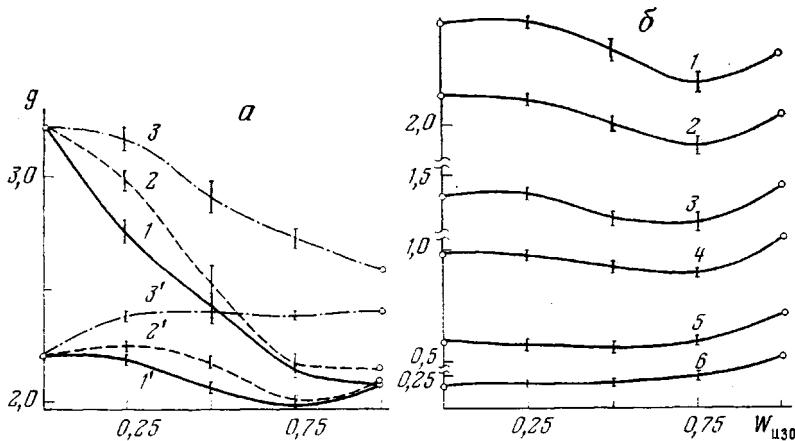


Рис. 4. Зависимость фактора  $g$  от  $W_{iso}$  для цепей ПМА при различных значениях энергий (a) и при различных значениях углов  $\beta$  (б):  $T = 300$  К,  $\varphi_i = 10^\circ$ ,  $\varphi_g = 110^\circ$ :

(a) —  $E_{\omega''} = 1,4$  (1, 1'), 1,0 (2, 2') и 0,6 (3, 3') ккал/моль;  $E_\eta = -0,4$  (1—3) и  $-0,2$  (1'—3') ккал/моль;  $\beta = -35^\circ$ ; б —  $\beta = -25,2$  (1),  $-45,5$  (2),  $-55,5$  (3),  $-65,5$  (4),  $-75,5$  (5),  $-95,5$  (6);  $E_{\omega''} = 1,4$  ккал/моль,  $E_\eta = -0,2$  ккал/моль

мационной энергии ПМА мало отличаются при  $\chi = 0$  и  $180^\circ$ . Мы рассчитали  $g$  при свободном вращении привеска, т. е. при равной вероятности конформаций  $\chi = 0$  и  $180^\circ$ . Оказалось, для всех полимеров при всех значениях энергетических параметров  $g \approx 1$ , т. е. корреляция между направлениями диполей отсутствует. Причиной этого являются независимые повороты соседних привесков около связей  $C^a-C'$ . Поскольку угол между  $m$  и осью вращения составляет  $60-90^\circ$ , проекция  $m$  на ось вращения мала. Поэтому малым оказывается и средний косинус угла между соседними векторами  $m_k$  и  $m_{k+1}$  при свободном вращении привеска (равновероятные значения  $\chi = 0$  и  $180^\circ$ )  $\langle \cos(m_k, m_{k+1}) \rangle$ . Следовательно, фактор  $g$  должен быть близок к единице вне зависимости от взаимного положения осей вращения.

Таким образом, предлагаемая Флори [5, 6, 10] модель конформационной структуры ПМА позволяет одновременно описать экспериментальные данные по размерам и дипольным моментам полимерных цепей. При этом согласие с экспериментом по  $\langle \mu^2 \rangle$  достигается лишь в предположении, что вращение привесков в цепи сильно заторможено и они имеют преимущественную ориентацию  $\chi = 180^\circ$ .

Интересно отметить, что изменение ориентации привесков может приводить к росту  $g$  вплоть до значений, существенно больших единицы при  $\chi = 0$ . Возможно, что экспериментально наблюдаемый эффект возрастания  $g$  в полимерах рассматриваемого ряда с сильно взаимодействующими боковыми группами [17] обусловлен именно таким механизмом.

Авторы благодарят Т. И. Борисову, Л. Л. Бурштейн и Т. П. Степанову за полезные обсуждения в процессе работы и ценные замечания.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. V. Anufrieva, T. M. Birshtein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptitsyn, T. V. Sheveleva, *J. Polymer Sci., C* 16, 3519, 1968.
2. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, Е. И. Сергиева, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 1133, 1974.
3. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. P. J. Flory, P. R. Sundararajan, L. C. De Bolt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 5015, 1974.
7. P. R. Sundararajan, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 5025, 1974.
8. U. W. Suter, P. J. Flory, *Macromolecules*, 8, 765, 1975.
9. D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Macromolecules*, 8, 776, 1975.
10. D. Y. Yoon, U. W. Suter, P. R. Sundararajan, P. J. Flory, *Macromolecules*, 8, 784, 1975.
11. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Ж. физ. химии*, 28, 213, 1954.
13. M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.*, 3, 196, 1963; K. Karunakaran, M. Santappa, *J. Polymer Sci., A-2*, 6, 713, 1968; H. Matsuda, K. Yamano, H. Inagaki, *J. Polymer. Sci., A-2*, 7, 609, 1969.
14. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Ж. техн. физики*, 24, 1998, 1954.
15. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A14, 2616, 1972.
16. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. Л. Малиновская, Т. П. Степанова, В. И. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B13, 621, 1971.
17. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B18, 628, 1976.

#### THE CONFORMATIONS AND DIPOLE MOMENTS OF POLYMETHYL ACRYLATE MOLECULES

Birshtein T. M., Merkur'yeva A. A., Goryunov A. N.

#### Summary

The local conformations of stereoregular polymethyl acrylate chains have been considered. For these so and for nonstereoregular polymethyl acrylate chains, the mean square dipole moment ( $\langle \mu^2 \rangle$ ) and the correlation parameter  $g = \langle \mu^2 \rangle / nm^2$ ,  $n \rightarrow \infty$  have been calculated ( $n$  is the polymerization degree,  $m$  is dipole moment of unit). For isotactic polymethyl acrylate chains the *tg*- (or- *gt*-) conformations mainly appear (60–80% of monomeric units); the essential part (40–20%) being as a joint of those, is in the *tt*-conformational state. The monomeric units of syndiotactic polymethyl acrylate chains mainly possess *tt*-conformation (75–80%) with participation (~20%) of *gg*-conformations; less than 7% of monomeric units take part in *gt*- and *tg*-conformations. For the whole interval of permissible energetic parameters the stereoregular polymethyl acrylate chains have the value  $g > 1$ . For the nonstereoregular polymethyl acrylate chains the value close to experimental one, can be obtained only under an assumption about strong hindering of rotation of side pendant group.