УДК 541.64:547.1'128:539.199

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛМЕТИЛЕНА

Халатур П. Г., Смоляков В. М.

Полимеры, содержащие в основной цепи атомы кремния и углерода (поликарбоксиланы), обладают рядом ценных свойств и в последнее время привлекают внимание исследователей [1, 2]. Однако конформационные характеристики макромолекул кремнийорганических полимеров мало изучены. В данной работе с помощью методов полуэмпирических атом-атомных потенциалов и конформационной статистики проведен расчет потенциальной энергии и параметров гибкости цепи полидиметилсилметилена (ПДМСМ) — $(CH_2{-}Si(CH_3)_2{-})_x{-}$.

Конформационную потенциальную энергию записывали в аддитивном приближении

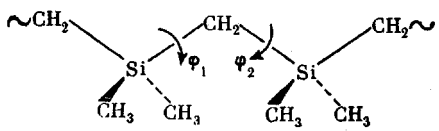
$$E=E_т+E_с+E_к$$

Здесь $E_т=U^0/2(1-\cos 3\varphi)$ — торсионная энергия (постоянную U^0 для связей C—Si принимали равной 1,5 *ккал/моль* [3—5]; φ — угол внутреннего вращения, отсчитываемый от *транс*-конформации тройки соседних связей); $E_с$ — вклад, обязанный вандерваальсовым взаимодействиям валентно не связанных атомов; $E_к$ — энергия электростатических взаимодействий атомов, которую вычисляли в монополь-монопольном приближении. Для расчета $E_с$ был выбран универсальный потенциал Китайгородского [6]

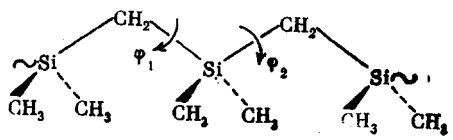
$$f(r_{ij})=3{,}5[8{,}6\cdot 10^3\exp(-13r_{ij}/r_{ij}^0)-0{,}04(r_{ij}^0/r_{ij})^6]$$

На основании работ [7, 8] для взаимодействия Si...Si величину r^0 принимали равной 4,1 Å. Использовали следующие значения длин связей и валентных углов [9]: $l_{C-Si}=1{,}88$ Å, $l_{C-H}=1{,}09$ Å; ∢CSiC=110°, ∢SiCSi=115°, ∢HCH=∢HCSi=109,5°.

Учитывая, что группы CH_3 и CH_2 мало отличаются друг от друга, можно было бы ожидать, что внутреннее вращение вокруг связей фрагмента



цепи ПДМСМ осуществляется свободно, так как поворот на 120° вокруг любой из центральных связей лишь меняет местами группы CH_3 и CH_2. Однако при этом следует иметь в виду различие суммарных парциальных зарядов на атомах этих групп, что приводит к некоторому увеличению энергии *гош*$^{\pm}$-*гош*$^{\mp}$-конформаций (в которых метиленовые группы находятся по одну сторону плоскости, образованной двумя центральными связями фрагмента) по сравнению с энергиями других возможных конформаций. При этом разница энергии составляет ~0,1—0,2 *ккал/моль*. Напротив, электростатические взаимодействия практически не влияют на конформацию фрагмента



II

пространственная структура которого определяется главным образом ван-дерваальсовыми взаимодействиями несвязанных атомов.

На рис. 1 показаны потенциальные поверхности, характеризующие внутреннее вращение вокруг связей фрагментов I и II. Отсчет энергии проводили относительно *транс-транс*-конформаций. При расчете конформационных свойств цепи ПДМСМ мы исходили из принципа попарной корреляции внутренних вращений: предполагали, что состояния соседних в цепи связей взаимозависимы. Исходя из потенциальных карт, для фрагментов I и II при 298К получили следующие матрицы статистических весов поворотных изомеров

$$A_1=\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & 0{,}84\\ 1 & 0{,}84 & 1\end{pmatrix};\quad A_2=\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 0{,}34 & 0\\ 1 & 0 & 0{,}34\end{pmatrix}$$

Как следует из рис. 1, устойчивым поворотным изомерам отвечают значения углов внутреннего вращения 0 и ~±120°.

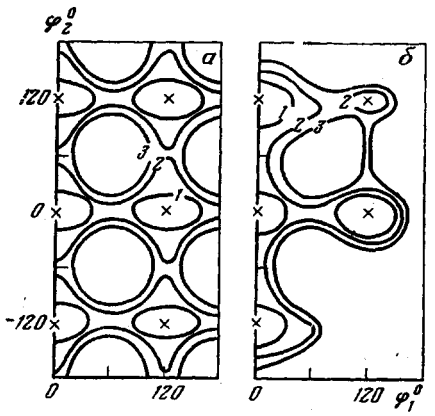


Рис. 1

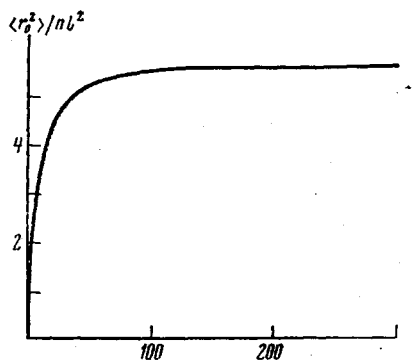


Рис. 2

Рис. 1. Потенциальные поверхности внутреннего вращения вокруг связей фрагментов I (*а*) и II (*б*)

Энергетические контуры проведены через интервалы 1 *ккал/моль*; минимумы отмечены крестиками; цифры у кривых — значения потенциальной энергии (*ккал/моль*)

Рис. 2. Зависимость отношения $\langle r_0^2\rangle/nl^2$ от числа скелетных связей n при 333 К

Для характеристики гибкости цепи использовали отношение $C_\infty=(\langle r_0^2\rangle/nl^2)_{n\to\infty}$, где $\langle r_0^2\rangle$ — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи, состоящей из n скелетных связей. Величину $\langle r_0^2\rangle$ вычисляли с помощью метода производящих матриц [10] как векторную сумму связей основной цепи с учетом заторможенности и попарной взаимозависимости внутренних вращений. На рис. 2 представлено отношение $\langle r_0^2\rangle/nl^2$ в функции n при 333К. Предельное значение C_∞ составляет 5,7. Эта величина находится в хорошем согласии с экспериментальным значением характеристического отношения $C_\infty=5{,}43\pm0{,}01$ * [11].

Отметим, что расчет C_∞ цепи ПДМСМ проводили в работе [12], где для статистических весов, входящих в матрицы A_1 и A_2, были получены приближенные оценки при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных. Выводы, сделанные в работе [12] относительно характера внутреннего вращения вокруг связей фрагмента I, качественно согласуются с результатами нашего расчета. Однако в работе [12] не учитывали

* Величина $C_\infty=5{,}43$ соответствует длине связи C—Si 1,88 Å, принятой в настоящей работе; значению $l_{C-Si}=1{,}90$ Å, использованному в работе [11], отвечает $C_\infty=5{,}32\pm0{,}01$.

заторможенность вращения для фрагмента II (кроме запрета *гош*$^{\pm}$-*гош*$^{\pm}$-конформаций), что противоречит нашим данным (рис. 1, *б*). Статистические веса поворотных изомеров, оцененные в работе [12] так же, как и результаты нашего расчета, не позволяют с достаточной точностью воспроизводить значение температурного коэффициента средних размеров, определенное экспериментально в работе [11]. Для этого, по-видимому, требуются дополнительные сведения о величинах валентных углов в цепи ПДМСМ и о взаимодействиях с участием атомов кремния.

Как мера равновесной гибкости цепи представляет интерес безразмерный фактор $\sigma=(\langle r_0^2\rangle/\langle r_0^2\rangle_{\text{с.вр.}}^{1/2}$, учитывающий заторможенность внутреннего вращения и равный для цепи ПДМСМ 1,6. Полученные результаты свидетельствуют о значительной гибкости цепи ПДМСМ, что прежде всего является следствием высокой свободы вращения вокруг связей фрагмента I (рис. 1, *а*). Эти результаты могут быть сопоставлены с аналогичными характеристиками, известными для других полимеров и, в частности, для цепи полиизобутилена — $(CH_2-C(CH_3)_2-)_x-$, имеющей химическое строение, формально сходное с ПДМСМ. Согласно работам [13—15], для ПИБ $C_\infty=6{,}6$ и $\sigma\sim2$. Бóльшая по сравнению с ПДМСМ жесткость цепи ПИБ обязана, по-видимому, более коротким скелетным связям и несколько меньшему углу при метиленовой группе, что служит причиной повышенной заторможенности внутренних вращений. Однако электростатические эффекты в цепи ПДМСМ (хотя и слабые) в определенной мере способствуют уменьшению разницы между параметрами гибкости макромолекул этих полимеров. В то же время, как известно [16], сильные электростатические взаимодействия в цепи полидиметилсилоксана — $(O-Si(CH_3)_2-)_x-$ дают заметный вклад в потенциальную энергию, в результате чего величина C_∞ оказывается равной 7,6.

Дополнительно нами был рассчитан конформационный вклад в изменение энтропии при плавлении кристаллического ПДМСМ. При этом исходили из предположения [17], что общее изменение энтропии $\Delta S_п$ при переходе кристаллического полимера в расплав выражается как сумма двух независимых вкладов $\Delta S_п=\Delta S_v+\Delta S_к$, где ΔS_v — вклад, обусловленный изменением объема при плавлении, а $\Delta S_к$ — конформационный вклад при постоянном объеме, отражающий процесс конформационной перестройки полимерной цепи при переходе из кристаллического состояния с регулярным чередованием поворотных изомеров звеньев в аморфное (разупорядоченное) состояние. Если предположить, что в кристаллическом состоянии макромолекула совершает такие же колебания, как и в аморфном состоянии, то величина $\Delta S_к$ может быть найдена из соотношения

$$\Delta S_к=R[\ln Z+T(d\ln Z/dT)],$$

где R — газовая постоянная, а Z — конформационная статистическая сумма, которая в поворотно-изомерном приближении определяется в соответствии с работой [10]. Оказалось, что в интервале 273 — 500К температурный коэффициент статистической суммы $d\ln Z/dT$ близок к нулю, а величина $\Delta S_к$ составляет $\sim$3,5 э.е. на моль повторяющихся единиц. В расчете на одну скелетную связь это составляет $\sim$1,75 э.е., что несколько превышает аналогичную величину, известную для цепи полидиметилсилоксана (1,68 э.е. на моль скелетных связей [18]).

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию 24 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Карлин, В. О. Рейхсфельд, Е. Т. Коган, В. Д. Лобков, Ю. А. Южелевский, И. Г. Грицевич*, Химия и технология кремнийорганических эластомеров, «Химия», 1973.
2. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные полимеры, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1966, стр. 542.

3. *A. Veillard*, Chem. Phys. Letters, *3*, 128, 1969.
4. *В. Г. Дашевский*, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
5. Внутреннее вращение молекул, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, «Мир», 1977, стр. 344.
6. *А. И. Китайгородский, К. В. Мирская*, Кристаллография, *6*, 507, 1961.
7. *A. Bondi*, Physical Properties of Molecular Crystals. Liquids and Glasses, N. Y., 1968.
8. *D. A. Brandt, W. G. Miller, P. J. Flory*, J. Molec. Biol., *23*, 47, 1967.
9. *H. J. Bowen, L. E. Sutton*, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. London, 1958.
10. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
11. *J. H. Ko, J. E. Mark*, Macromolecules, *8*, 869, 1975.
12. *J. E. Mark, J. H. Ko*, Macromolecules, *8*, 874, 1975.
13. *T. G. Fox, P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., *73*, 1909, 1951.
14. *W. R. Krigbaum, P. J. Flory*, J. Polymer Sci., *11*, 37, 1953.
15. *J. E. Mark*, Rubber Chem. Technol., *46*, 593, 1973.
16. *P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark*, J. Amer. Chem. Soc., *86*, 146, 1964.
17. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 137.
18. *A. E. Tonelly*, J. Chem. Phys., *52*, 4749, 1970.

УДК 541.64:547.23

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ДИАЗИДОВ В РАСТВОРАХ И СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

Зуева Т. А., Треушников В. М., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д.

Ранее было высказано предположение, что способность слоев полимеров с диазидами к фотопревращению в трехмерную молекулярную сетку определяется надмолекулярной организацией слоя, в частности распределением молекул диазида в слое полимера [1]. Количественной характеристикой распределения диазида в слое полимера служит параметр распределения σ, соответствующий доле диазида, проникающей внутрь клубков макромолекул ($0 \leqslant \sigma \leqslant 1$). Сшивание полимеров диазидами наиболее эффективно происходит в случае $\sigma=0$, т. е. когда весь диазид находится в граничных областях макромолекул. В настоящее время не известны прямые методы, позволяющие оценить параметр распределения диазида как в слоях, так и в растворах полимеров. В настоящей работе предпринята попытка определения указанного параметра методом осаждения полимеров.

В общем случае молекулы диазида в растворе полимера могут находиться как в окружении молекул растворителя, так и макромолекул. Можно представить, что существует обратимая квазихимическая реакция

$$M+[AR] \rightleftharpoons [AM]+R, \qquad (1)$$

где A, M, R — молекулы диазида, полимера, растворителя соответственно; квадратными скобками обозначено окружение молекул диазида. Константа равновесия этой реакции определяется при избытке растворителя следующим образом:

$$K=\frac{\sigma'}{(1-\sigma')\,(c_0^{M}-\sigma' c_0^{A})},$$

где c_0^{M}, c_0^{A} — концентрации полимера (в расчете на элементарное звено) и диазида, *моль/л*; σ' — параметр распределения, соответствующий доле диазида, находящейся в окружении макромолекул.

Можно полагать, что при быстром осаждении полимера осадителем, не высаживающим диазид, равновесие реакции (1) не успеет существенно