

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИИ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Бирштейн Т. М., Меркульева А. А., Горюнов А. Н.

Рассмотрены локальные конформации стереорегулярных цепей ПММА. Для них, а также для атактических молекул ПММА рассчитаны средний квадрат дипольного момента $\langle \mu^2 \rangle$ и параметр корреляции $g = \langle \langle \mu^2 \rangle / nm^2 \rangle_{n \rightarrow \infty}$. В изотактических цепях ПММА у 75% мономерных единиц реализуются *t*-конформации, в синдиотактических цепях ПММА доля *tt*-конформаций увеличивается до 90%. Для изотактических и атактических цепей во всем интервале допустимых значений энергетических параметров рассчитанные значения g , согласующиеся с экспериментальными данными, могут быть получены только в предположении о регулярном чередовании направлений дипольных моментов привесков (угол вращения $\chi = 0$ и 180°); в синдиотактических цепях вероятность чередования направлений дипольных моментов привесков $1/2 \leq w_\chi \leq 3/4$.

Молекулы полиметакрилового ряда и их простейший представитель ПММА относятся к классу дизамещенных виниловых цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CRR}'-)_n$.

Возросший интерес к этим полимерам в последние годы во многом связан с проблемой внутримолекулярного структурирования в растворах. Полиметакриловая кислота является одним из первых синтетических полимеров, в котором были обнаружены локальные компактные структуры [1]. Макромолекулы полиметакриловой кислоты легко образуют межмолекулярные комплексы с другими полимерами [2]. Молекулы полиметакрилового ряда, как и полиакрилового, широко используются в качестве носителя длинных боковых групп, способных к взаимному упорядочению [3]. Поэтому проблема локальных конформационных возможностей остова цепи полиметакрилового ряда представляется весьма актуальной.

Недавно нами был проведен анализ таких возможностей для молекул полиакрилового ряда [4]. Исходными моментами являлись: поворотно-изомерная модель гибкости полимерной цепи, предложенная Волькенштейном [5] и подтвержденная для большого числа гибкоцепных полимеров различной структуры [6, 7]; реализация *транс*-(*t*) и *гош*-(*g*) поворотных изомеров при взаимной корреляции вращений в цепи [6, 7]; описание статистических весов различных пар поворотных изомеров через минимальное число параметров, характеризующих взаимодействия близких групп в цепи (эти параметры подбираются путем согласования рассчитанных характеристик цепей с измеренными экспериментально) [8, 9]; использование параметров, предложенных Флори с сотр. [8], для расчета среднего квадратичного дипольного момента макромолекул.

В данной работе этот же подход использован для молекул ПММА. Наличие двух массивных групп R и R' у атома C^a главной цепи в молекулах делает значительно более ограниченными возможности качественной трактовки локальной конформационной структуры цепи по сравнению с монозамещенными виниловыми цепями.

Поворотные изомеры в цепях ПММА. В этом разделе мы кратко воспроизведем результаты работ [8, 9], которые понадобятся в дальнейшем. На схеме 1 приведен участок изотактической цепи ПММА в плоской *транс*-конформации (угол вращения $\chi = 0$ при *цис*-расположении связей C'=O, C^a—CH₃, $\angle CC^aC = 110^\circ$, $\angle C^aCC^a = 122^\circ$).

Следует обратить внимание на необычно большое отклонение валентного угла C^aCC^a от тетраэдрического значения и на различия в величинах валентных углов C^aCC^a и CC^aC.

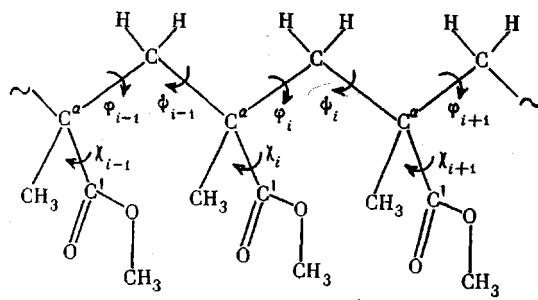


Схема 1

Проведенный в работе [8] расчет конформационных энергий участков цепей ПММА показал, что взаимодействие близких по цепи групп приводит к появлению хорошо выраженных минимумов потенциальной энергии. Наблюдаемое их небольшое расщепление не оказывает заметного влияния на конформационные характеристики; вследствие этого при расчетах можно ограничиться учетом одного поворотного изомера для каждого минимума. Минимумы энергии отвечают *транс*-(*t*) и *гош*-(*g*) поворотным изомерам. Изомер *g* обладает высокой конформационной энергией [8] и потому может быть исключен из рассмотрения. Номенклатура поворотных изомеров (выбор *g*- и *g*-изомеров) соответствует схеме, предложенной Флори в работе [9] (см. также работу [4]).

Корреляция внутренних вращений существенна лишь в пределах соседних пар связей, взаимодействиями третьего и высших порядков можно пренебречь [8, 9]. Характеристики внутреннего вращения полностью описываются матрицами статистических весов порядка 2×2 [8]: матрицей U' для поворотов около пары связей, примыкающих к C^a

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

и матрицей U'' для поворотов связей, разделяющих соседние атомы C^a (индексы при U'' указывают на стереохимию диады)

$$\begin{aligned} U''_{изо} &= \frac{t}{g} \begin{vmatrix} t & g \\ 1 & a \\ a & a^2/b \end{vmatrix} \\ U''_{синдио} &= \frac{t}{g} \begin{vmatrix} t & g \\ b & a \\ a & a^2/b \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

Матрица U' учитывает лишь «пентановый» эффект (нулевое значение элемента (2, 2)). Параметры матриц U'' $a = \omega'/\eta\omega''$ и $b = \omega'^2/\omega''$ включают взаимодействия первого порядка: статистические веса η и 1 для *t*- и *g*-изомеров, и взаимодействия второго порядка с параметрами

$$\left. \begin{array}{l} CH_2 \dots CH_2 \sim \omega \\ R \dots CH_2 \sim \omega' \\ R \dots R \sim \omega'' \end{array} \right\} \quad (3)$$

Полагаем $R' \simeq -CH_2$, и учтем вклады лишь тех групп, которые находятся по одну сторону от плоскости разделяющих их двух связей основной цепи [9] (см. также схему в работе [4]).

Так же как и для полиметилакрилата (ПМА) [10]), Флори с сотр. [8] определяет параметры матриц (1) и (2) для ПММА, комбинируя данные конформационных расчетов с результатами прямого сопоставления рассчитанных и экспериментальных значений невозмущенных размеров $\langle h^2 \rangle$ как стереорегулярных, так и атактических цепей ПММА [4]. Най-

дено, что

$$\begin{aligned} a &\approx 1,6 \exp(-E_a/RT) \\ b &\approx 1,4 \exp(-E_b/RT), \end{aligned} \quad (4)$$

где $E_a = 1,1$ ккал/моль, $E_b = -0,6$ ккал/моль, и при 300 К

$$\left. \begin{array}{l} a=0,26 \\ b=3,8 \end{array} \right\} \quad (5)$$

Значения энергетических параметров (5) и используются в дальнейшем для определения других конформационных характеристик ПММА. Отметим, что конформационный расчет не дает однозначности в определении энергетических параметров из-за необходимости учета экранирующего действия растворителя. Как показал Сандарараджан [11], значения параметров (5) удается получить при обрезании потенциалов атом-атомных взаимодействий на расстоянии $\sigma \approx 4,2$ Å.

Локальная конформационная структура цепей ПММА. Для определения локальной конформационной структуры цепей ПММА мы рассчитали вероятности $w(\Omega_a, \Omega_b)$ осуществления конформации Ω_a, Ω_b [6] (см. также работу [4]).

$$w(\Omega_a, \Omega_b) = \frac{1}{n} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln g_{ab}} = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln g_{ab}}, \quad (6)$$

где $Z \approx \lambda_1^n$ — статистическая сумма цепи, λ_1 — максимальный корень матрицы $\mathbf{U} = \mathbf{U}' \cdot \mathbf{U}''$, g_{ab} — статистический вес конформации Ω_a, Ω_b для пары соседних связей, n — степень полимеризации.

Вероятности локальных конформаций и размеры цепей при 300 К

Стереохимическая структура	$w(\Omega_a, \Omega_b)$		C_∞^*
	tt	$tg=gt$	
Изо-	0,75 ** 0,74 ***	0,12 ** 0,13 ***	10,0
Синдио-	0,91 ** 0,90 ***	0,045 ** 0,05 ***	7,5

* Экспериментальные значения характеристического отношения для изотактического ПММА $C_\infty = 9,2-10,7$, для синдиотактического $C_\infty = 7,3-8,2$ [12].

** Вероятность поворотных изомеров около связей $C\alpha-CH_2-C\alpha$ (конформации мономерных единиц).

*** Вероятность поворотных изомеров около связей $CH_2-C\alpha-CH_2$.

В таблице приведены численные значения вероятностей, полученные при значениях энергетических параметров (5); в последнем столбце приведены рассчитанные значения невозмущенных размеров $C_\infty = (\langle h^2 \rangle / N l^2)_{N \rightarrow \infty}$, полностью воспроизводящие результаты работы [8].

Данные таблицы показывают заметное изменение локальной конформационной структуры при переходе от рассмотренных ранее [4, 6, 7] монозамещенных виниловых цепей ($R' = H$) к дизамещенным ($R' = CH_3$). Для монозамещенных изотактических цепей типа $(-CH_2-CHR-)_n$ характерно преобладание $tg(gt)$ -конформаций соседних связей. В ПМА вероятность таких конформаций $w_{tg} = 0,6-0,8$. В ПММА, согласно таблице, эти конформации реализуются лишь у 25% пар связей. Большая часть ($\approx 75\%$ соседних связей) имеет плоскую tt -конформацию.

К сожалению, структура изотактического ПММА в кристалле до сих пор не выяснена. Рентгенографические данные [13] для изотактического ПММА были интерпретированы как указывающие на спиральную структуру с пятью мономерами в витке (5-спираль); конформации мономерных единиц в такой спирали близки к tg . Позднее на основе данных рентгенографии и ИК-спектроскопии была предложена модель, в которой каждая

цепь содержит 10 мономеров в витке, а их конформации близки к *tt* (10₁-спираль) [14]. Оценка конформационных энергий [15] показывает, что для индивидуальных цепей 10₁-спираль энергетически выгоднее, чем 5₁-спираль. Однако углы поворотов φ_t и φ_g в 10₁-спирали существенно отличаются от φ_t и φ_g для ПММА в работе [8]. Кроме того, не оценен вклад межмолекулярных взаимодействий. Это не дает возможности сделать окончательное заключение о структуре изотактического ПММА в кристалле.

Для синдиотактического ПММА преимущество *tt*-конформации становится еще более выраженным, достигая 90%. Остальные 10% мономерных единиц обладают *tg(gt)*-конформацией. Регулярная последовательность таких конформаций в участке синдиотактической цепи приводит к структуре с плоскостью скольжения, обсуждавшейся в работе [16], где отмечалось также, что такая структура может обеспечить образование внутримолекулярных компактных участков (шипилек) в незаряженной полиметакриловой кислоте, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями метильных групп. Согласно данным таблицы, в ПММА не реализуются *gg*-конформации мономерных единиц, характерные для монозамещенных цепей винилового ряда [6, 7], в частности для ПМА [4].

Отметим, что сильное преобладание *t*-конформаций в ПММА ($w_t = -0,87$ и 0,95 в изо- и синдиотактических молекулах соответственно) сочетается с небольшими значениями средних квадратичных размеров $\langle h^2 \rangle$, характерными для гибких цепей. Это объясняется существенным различием значений валентных углов CC^aC и C^aCC^a в остеце цепи. *Транс*-цепь с альтернирующими валентными углами не вытягивается в прямолинейную структуру, а, напротив, замыкается сама на себя, образуя звездообразные циклы из $360^\circ/\Delta\alpha$ связей ($\Delta\alpha$ – разность значений валентных углов).

Расчет среднего квадрата дипольного момента стереорегулярных цепей ПММА. 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 обычными методами конформационной статистики [6, 7]. Схема расчета полностью эквивалентна приведенной в работе [4].

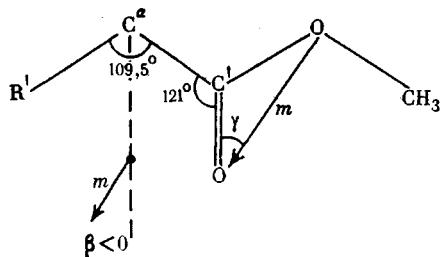


Схема 2

Основной полярной группой в мономерных единицах ПММА является сложноэфирная группа с $m=1,8 D$, ориентация дипольного момента в которой подробно обсуждалась в работе [4] при анализе дипольных моментов ПМА. На схеме 2 показаны углы γ и β , определяющие направление дипольного момента относительно связи $C'=O$ и связей главной цепи. Значение угла β зависит от угла поворота сложноэфирной группы χ около связи C^a-C' . На схеме 2 $\chi=0$; согласно результатам конформационного анализа, минимумам энергии отвечают значения $\chi=0$ и 180° [8].

Помимо боковой R' -группы, вообще говоря, дипольными моментами $m=0,4 D$ обладают связи $C-H$. Как показано на схеме 3, суммарный дипольный момент CH_3 -группы m_0 , направлен по биссектрисе угла HCH и может быть разложен на составляющие m_{s1} и m_{s2} по связям главной цепи, а дипольный момент группы $R'=CH_3$ – по связи C^a-CH_3 .

Таким образом, при $\chi=0$ или 180° как дипольный момент сложноэфирной группы m_0 , так и суммарный дипольный момент мономерной единицы

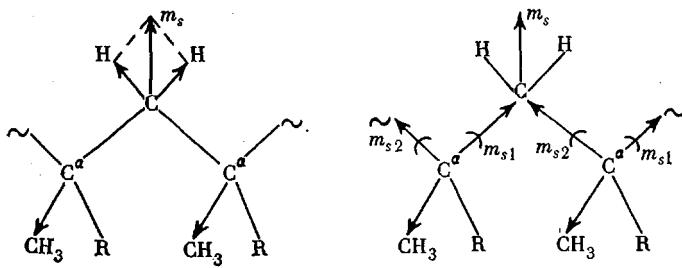


Схема 3

ницы m_s лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости примыкающих связей главной цепи $\text{CH}_2-\text{C}^{\alpha}$ и $\text{C}^{\alpha}-\text{CH}_2$ (плоскость, изображенная на схеме 2).

Фиксированное направление дипольного момента мономерной единицы ($\chi=0$ или 180°). Как и в работе [4], мы начнем с исследования общей зависимости величины $\langle \mu^2 \rangle$ от угла β .

На рис. 1 представлены результаты расчета фактора корреляции g в зависимости от угла β для изотактического и синдиотактического ПММА при энергетических параметрах (5).

Видно, что для синдиотактического ПММА кривая $g(\beta)$ в целом подобна рассчитанной для ПМА в работе (4). Наибольшее значение фактора корреляции $g > 2$ соответствует ориентации диполей по биссектрисе угла $\text{RC}^{\alpha}\text{R}'$ ($\beta=0$). При tt -конформации мономерных единиц расположение соседних диполей в этом случае близко к параллельному. При возрастании $|\beta|$ (отклонение диполей в сторону связей $\text{C}^{\alpha}\text{R}$ или $\text{C}^{\alpha}\text{R}'$) величина g уменьшается, достигая минимального значения $g \approx 0,1-0,2$ при $\beta=\pm 90^\circ$. Из геометрических

Рис. 1. Зависимость фактора g от угла β для изотактического (1) и синдиотактического ПММА (2)

соображений очевидно, что в плоском участке синдиотактической цепи соседние диполи в этом случае почти полностью компенсируют друг друга.

Для изотактических цепей колоколообразная кривая $g(\beta)$ оказывается смещенной в сторону $\beta < 0$. Наибольшее значение g отвечает диполям, направленным по связям $\text{C}^{\alpha}\text{R}'$, наименьшее — по связям $\text{C}^{\alpha}\text{R}$. В целом это коррелирует с формой кривой для изотактического ПМА [4]. Однако характерной особенностью кривой $g(\beta)$ для изотактического ПММА является большая величина g ($g > 1$ при всех значениях угла β). Следовательно, для предлагаемого набора конформаций изотактических цепей одинаково направленные соседние диполи имеют в среднем тенденцию к параллельному расположению (независимо от ориентации диполей мономерных единиц). Это, очевидно, связано с преобладанием плоских tt -конформаций. В изотактических цепях соседние дипольные моменты в этом случае складываются.

Хотя детальное сопоставление результатов расчета с экспериментом будет проведено ниже, отметим здесь, что экспериментальные значения $\langle \mu^2 \rangle$ для ПММА различной стереорегулярности (в том числе и изотактического) соответствуют $g < 1$. Это, показывает, что предлагаемая конформационная схема расположения диполей, определяемая энергетическими параметрами конформаций главной цепи a и b (уравнение (5)) и фиксированным углом χ бокового привеска ($\chi=0$ или 180°), неудовлетворительна по крайней мере для изотактических диад.

Поскольку рассматриваемая конформационная структура главной цепи подтверждается рядом экспериментальных данных [8, 16], естественно изменить выбор χ и исследовать влияние этого изменения на $\langle \mu^2 \rangle$ и g .

Свободное вращение привеска ($\chi=0$ и 180°). Рассмотрим цепь со свободным вращением бокового привеска, т. е. предположим, что значения $\chi=0$ и 180° равновероятны.

Дипольный момент R-группы m_0 разложим на составляющие $m_{0\parallel}$ и $m_{0\perp}$ (параллельно и перпендикулярно оси вращения C—C'). Полагаем, что вращения боковых привесков в соседних мономерных единицах происходят независимо от конформации главной цепи и не коррелируют между собой. Тогда

$$\langle \mu^2 \rangle = nm^2 + \sum_i \sum_j (\overline{\langle m_i \rangle \langle m_j \rangle}) = nm^2 + n \langle m \rangle^2 [g(\beta') - 1], \quad (7)$$

где $m=m_0+m'$ (m' — вклад в дипольный момент мономерной единицы от всех связей CH), $\langle m \rangle = m_{0\parallel} + m'$ — усредненный по вращению дипольный момент мономерной единицы, β' — угол ориентации момента $\langle m \rangle$, а $g(\beta')$ — соответствующее значение фактора корреляции (рис. 1).

Для фактора корреляции имеем

$$g = \langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 1 + \frac{\langle m^2 \rangle}{m^2} [g(\beta') - 1], \quad (8)$$

где значение $g(\beta')$ определяется по кривым рис. 1.

Как видно из уравнения (8), характер корреляции дипольных моментов в цепи при свободном вращении привеска, т. е. знак величины $(g-1)$, определяется характером корреляции $[g(\beta')-1]$ не зависящих от вращения компонент дипольных моментов мономерных единиц $\langle m \rangle = m_{0\parallel} + m'$.

Коэффициент $\langle m \rangle^2/m^2$ всегда меньше единицы; вследствие этого абсолютное значение $|g-1|$ уменьшается при переходе от цепей с фиксированной ориентацией привесков к цепям со свободным вращением.

Для изотактического ПММА кривая $g(\beta)$ лежит выше уровня $g=1$ при всех значениях β (рис. 1). Таким образом, $[g(\beta')-1] > 0$, следовательно, фактор корреляции g превосходит единицу.

Это означает, что для изотактического ПММА при заданной конформационной структуре остова цепи экспериментальное значение фактора корреляции дипольных моментов не удается получить ни при одинаковой фиксации всех боковых групп ($\chi=0$ или 180°), ни при их свободном вращении.

Значение g остается превышающим единицу также и в промежуточном случае заторможенного вращения при одинаковой преимущественной ориентации привесков $\chi=0$ или 180° во всех мономерных единицах.

Чередование направлений дипольных моментов в мономерных единицах. Как было показано, одинаковая ориентация диполей (или постоянной компоненты диполей при их свободном вращении) в мономерных единицах приводит к их большой положительной корреляции в изотактических цепях ПММА. Это, очевидно, связано с наличием протяженных участков *транс*-структурой при одинаковой ориентации диполей относительно выделенной плоскости. Ясно, что энергетически более выгодной должна быть структура с нарушением квазипараллельности диполей, что достигается чередованием равновесных значений углов $\chi=0$ и 180° .

На рис. 2 представлены результаты расчета фактора корреляции дипольных моментов цепей ПММА в зависимости от вероятности w_χ чередования углов $\chi=0$ и 180° . Расчет произведен с учетом дипольного момента лишь R-группы $m=m_0$, который предполагался ориентированным по связи C=O (на схеме 2 $\gamma=0$). Отметим, что экспериментальные данные дают $\gamma \leq 20^\circ$; использование в расчетах других значений результатов не меняет. При $w_\chi=0$ значение χ принималось равным нулю. На рис. 2 приведены также результаты расчета для молекул ПМА, конформации главной цепи которых обсуждались в работе [4].

Видно, что чередование углов $\chi=0$ и 180° в изотактическом ПММА обеспечивает изменение знака корреляции дипольных моментов, т. е. приводит к $g < 1$. Для синдиотактических цепей ПММА строгое чередование

значений χ , напротив, приводит к повышению величины g по сравнению с рассчитанной при $\chi=180^\circ$ ($\beta \approx -70^\circ$).

Средний квадрат дипольного момента атактических цепей ПММА. Расчет производился методами, предложенными в работах [6, 7] и подробно изложенным в работе [4]. Методом Монте-Карло на ЭВМ генерировались цепи с $n=50$, их стереохимическая структура задавалась вероятностью $w_{\text{изо}}$ изотактической диады.

На рис. 3 представлена зависимость фактора корреляции g от $w_{\text{изо}}$ при фиксированном угле β (значения χ во всех мономерных единицах одинаковы) и при чередовании χ в соседних мономерных единицах с вероятностью $w_\chi=1$ и $w_\chi=1/2$.

Видно, что при большом содержании изотактических диад $w_{\text{изо}} > 0,75$, как и в случае строго изотактических цепей, отрицательная корреляция

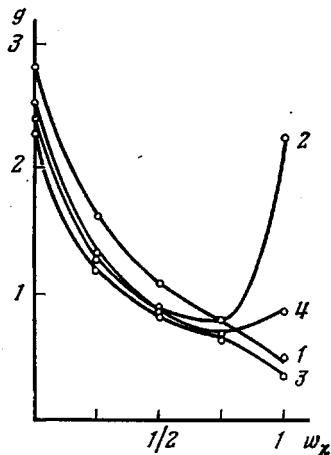


Рис. 2

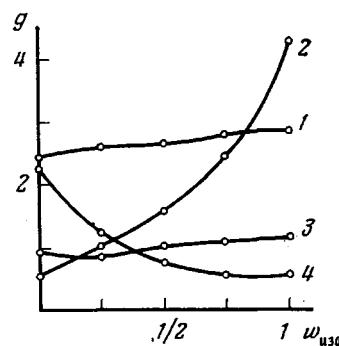


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость фактора g от вероятности w_χ чередования углов $\chi=-0$ и 180° для изотактического ПММА (1) и ПМА (3), а также синдиотактического ПММА (2) и ПМА (4); $\gamma=0$

Рис. 3. Зависимость фактора g от вероятности появления изо-диады $w_{\text{изо}}$ при различных вероятностях w_χ чередования углов $\chi=0$ и 180° : 1 - $w_\chi=0$, $\chi=0$; 2 - $w_\chi=0$, $\chi=180^\circ$; 3 - $w_\chi=1/2$; 4 - $w_\chi=1$; $\gamma=0$

между диполями ($g < 1$) достигается лишь при чередовании углов вращения боковых привесков $\chi=0$ и 180° с вероятностью $w_\chi > 1/2$. Для цепей с преобладанием синдиотактического присоединения небольшие значения фактора корреляции получаются не только при частичном чередовании ориентации боковых привесков ($1/2 < w_\chi < 3/4$), но и при фиксированных значениях угла β (а следовательно, и χ) при $|\beta| > 50^\circ$.

Ориентация диполей боковых групп. Наиболее надежные экспериментальные данные о величине дипольных моментов $g=0,6$ получены для атактического ПММА [17], по-видимому, с преобладанием синдиотактического присоединения [18]. Для стереорегулярных цепей ПММА экспериментальные данные разных авторов отличаются и лежат в пределах $g_a < g_{\text{синдио}} < g_{\text{изо}} < 1$ [19, 20].

Для количественного сопоставления рассчитанных нами данных с экспериментом необходимо строго учсть положение диполя в боковой группе.

Ориентация диполя сложноэфирной группы m_0 подробно обсуждалась в работе [4]. Согласно спектроскопическим данным, $\gamma \leq 20^\circ$ [7]. При $\chi=0$ $\beta = -\gamma - 6^\circ$, при $\chi=180^\circ$ $\beta = \gamma - 68^\circ$ [4]. Таким образом, для диполя m_0 при $\chi=0$ $\beta < 0$ и $|\beta| \leq 25^\circ$, а при $\chi=180^\circ$ $-\beta = 50 - 70^\circ$.

Что касается диполя m' , связанного с общим вкладом всех СН-связей, то его абсолютная величина $|m'| = 0,4D$ существенно меньше величины диполя $|m_0| = 1,8D$. В результате учет этого диполя практически не меняет оценок угла β , проведенных для диполя m_0 при фиксированных зна-

чениях χ . Вклад диполей СН-связей может стать заметным лишь при свободном (или почти свободном) вращении бокового привеска, когда вклад величины $\langle m_0 \rangle$ уменьшается до m_{eff} .

Как следует из сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных, особенности конформационной структуры главной цепи ПММА (большое преобладание *tt*-конформаций как в синдио-, так и в изотактических цепях) позволяют согласовать экспериментальные и рассчитанные значения лишь при достаточно жестких требованиях к ориентации боковых привесков. В изотактических цепях наблюдаемая величина g согласуется с рассчитанной при предположении о регулярном или близком к регулярному чередованию значений угла ориентации χ боковой группы. В синдиотактическом ПММА такое чередование является невыгодным и, по-видимому, преимущественно реализуется конформация $\chi=180^\circ$. Это же относится и к атактическому полимеру с преобладанием синдиотактических диад. Таким образом, расчет фактора корреляции g согласуется с экспериментом лишь в предположении о заметной заторможенности вращения боковых групп при связи характера этой заторможенности со стереохимической структурой цепи.

Отметим, что в работе [4] мы пришли к аналогичному выводу для молекул ПМА. С другой стороны, в работе [21] было сделано заключение о согласии экспериментальных данных с рассчитанными в предположении о свободном вращении боковых групп ПМА. Этот результат представляется некорректным, поскольку при теоретических оценках в работе [21] были учтены дипольные моменты только С^aН-связей. Как видно из схемы 3, вклады дипольных моментов СН₂-групп сопоставимы с вкладом С^aН.

Исследование дипольных моментов полимеров гребнеобразной структуры на основе ПМА и ПММА [22, 23] показало, что фактор корреляции g у таких полимеров может существенно превышать единицу.

Согласно результатам, полученным в данной работе и в работе [4], большие значения фактора g , отвечающие экспериментально наблюдаемым, могут быть получены за счет переориентации боковых привесков без изменения конформации главной цепи. Эта переориентация может быть вызвана образованием водородных связей при наличии амидных групп, а также заторможенностью вращения привесков вследствие массивности боковых групп (например, холестериновых [22]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Anufrieva E. V., Birshtein T. M., Nekrasova T. N., Ptitsyn O. B., Sheveleva T. V. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3519.
2. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 2, с. 243.
3. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
4. Бирштейн Т. М., Меркульева А. А., Горюнов А. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 802.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
6. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 391 с.
7. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
8. Sundararajan P. R., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 16, p. 5025.
9. Flory P. J., Sundararajan P. R., DeBolt L. C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 16, p. 5015.
10. Yoon D. Y., Suter V. W., Sundararajan P. R., Flory P. J. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 784.
11. Sundararajan P. R. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 11, p. 699.
12. Schulz G. V., Wanderlich W., Kirste R. Makromolek. Chem., 1964, v. 75, p. 22.
13. D'Alagni M., De Santis P., Liquori A. M., Savino M. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 10, p. 925; Coiro V. M., De Santis P., Liquori A. M., Mazzarella L. J. Polymer. Sci. C, 1969, № 16, p. 4591.
14. Tadokoro H., Chatani Y., Kusanagi H., Yokoyama M. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 441; Kusanagi H., Tadokoro H., Chatani Y. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 531.
15. Sundararajan P. R. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 575.
16. Yoon D. Y., Flory P. J. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 299.
17. Бирштейн Л. Л., Степанова Т. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1315.
18. Higgins J. S., Allen G., Brier P. N. Polymer, 1972, v. 13, № 3, p. 157.

19. Степанова Т. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
20. Roig A., Horta A. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3501.
21. Ojalvo E. A., Saiz E., Masegosa R. M., Hernandez-Fuentes I. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 865.
22. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 628.
23. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 8, с. 621.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

CONFORMATIONS AND DIPOLE MOMENTS OF POLY(METHYLMETHACRYLATE) MOLECULES

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

Summary

The local conformations of stereoregular PMMA chains have been considered. Both for these and for atactic PMMA molecules the mean-square dipole moment $\langle \mu^2 \rangle$ and the correlation factor $g = (\langle \mu^2 \rangle / nm^2)_{n \rightarrow \infty}$ have been calculated (n is the polymerization degree, m is the dipole moment of monomer unit). For isotactic PMMA chains the *tt*-conformations mainly appear (~75% of monomer units), 25% of monomer units are in the *tg(gt)*-ones. The monomer units of syndiotactic PMMA chains mainly possess *tt*-conformation (90%), fraction of the *tg(gt)*-conformations is about 10%. Calculated values of g closed to the experimental data can be obtained only under conditions of regular alternations of the directions of the dipole moments of side polar groups in isotactic and atactic chains (dihedral angles $\chi=0$ and 180°), in syndiotactic chains the probability of the alternation of directions of the dipole moments of side polar groups is $1/2 \leq w_\chi \leq 3/4$. The effect of the dipole moments of the C—H and C α —H bonds in PMA and C—H and C α —CH₃ ones in PMMA have been also investigated.