

УДК 541.64:539.199:547.1'128

РАСЧЕТ СПИРАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Дубчак И. Л., Перчин А. И., Жданов А. А.

Проведен расчет потенциальной энергии спиральных цепей трех линейных полиорганосилоксанов по методу молекулярной механики. Для всех макромолекул найдены устойчивые конформации с шагом спирали, близким к экспериментально наблюдаемому периоду идентичности.

Полиорганосилоксаны занимают ведущее место среди полимеров с неорганическими главными цепями молекул как с точки зрения их теоретической изученности, так с точки зрения их практического применения. Высокая мобильность полисилоксановых цепей, их регулярность и симметричность строения обусловливают возможность кристаллического состояния. Однако сведения о строении кристаллических областей полиорганосилоксанов практически отсутствуют. Дифракционные картины от кремнийорганических полимеров очень бедны и не позволяют определить детальное строение полимерных цепей в кристалле и их взаимную упаковку. Так, картины электронной или рентгеновской дифракции от ориентированных пленок ПДМС [1], полидиэтилсилоксана (ПДЭС) [2] и полидипропилсилоксана (ПДПС) [3] содержат лишь 10–15 отражений, что недостаточно для определения кристаллической структуры стандартными кристаллографическими методами. Поэтому при определении структуры требуется введение некоторых стереохимических и энергетических критериев. В настоящей работе в качестве первого этапа расчета структур линейных полиорганосилоксанов проведен анализ конформаций изолированных макромолекул ПДМС, ПДЭС и ПДПС.

Энергию макромолекул рассчитывали по методу молекулярной механики [4] как сумму невалентных взаимодействий, энергии деформации валентных и торсионных углов. Использовали набор параметров из работы [5]. Построение цепи из мономерных единиц проводили методом варьируемых виртуальных связей по алгоритму, описанному в работах [6, 7].

Полидиметилсилоксан. В ранних работах на основе изучения вязкостных свойств ПДМС было показано, что цепочки ПДМС имеют предпочтительно форму спирали с 3–6 мономерными звеньями в одном витке [8, 9]. Исходя из модели спиральной катушки в работе [9] объяснены невысокие значения температурного коэффициента вязкости. И действительно, по данным работ [10, 11], наиболее энергетически выгодной для силоксановых звеньев в полимере является *транс-гош*-ориентация связей. При последовательном сочленении звеньев в такой ориентации цепь и приобретает спиральную конформацию.

Анализ кристаллического состояния ПДМС был впервые проведен Дамашуном [1], который, исследуя растянутый ПДМС при -90° , предположил, что макромолекулы имеют спиральную конформацию с шестью звеньями на период идентичности, равный 8,3 Å. Кристалл в целом, по данным этой же работы, принадлежит к моноклинной сингонии.

Мы провели конформационный расчет спирали ПДМС, используя в качестве нулевого приближения полученный в работе [1] период идентичности 8,3 Å. Рассматривали два наиболее вероятных типа спирали 4_1 и 6_1 . Энергию спирали рассчитывали как сумму двух компонент: $E_{hel} = -E_{mon} + E_{conj}$, где E_{mon} – внутренняя энергия исходного звена; E_{conj} – энергия сочленения. В спирали ПДМС величина E_{mon} одинакова для всех

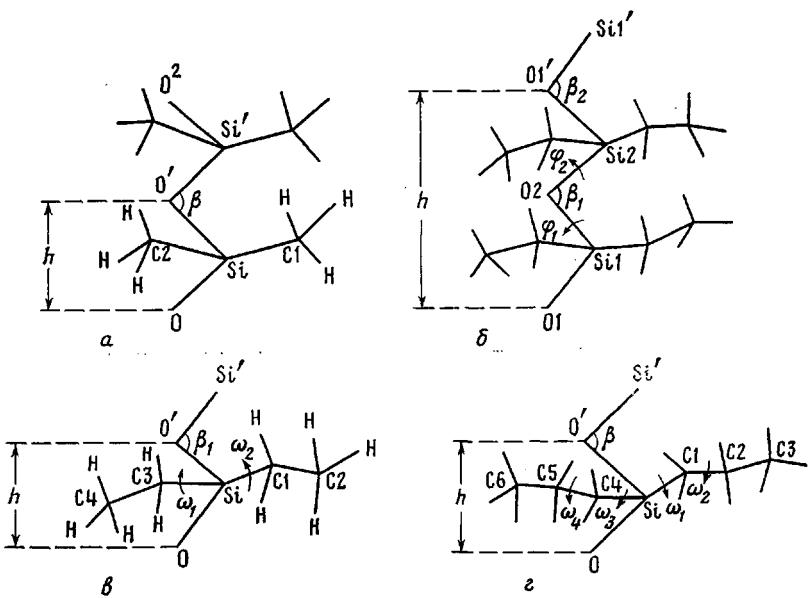


Рис. 1. Схематическое изображение элементарных звеньев полиоргансилоксанов ПДМС (а), ПДЭС с трансляционной симметрией (б); ПДЭС-спираль (в), ПДПС (г)

мономерных звеньев и постоянна, так как в звеньях отсутствуют независимые конформационные параметры (изменением энергии при вращении метильных групп мы пренебрегли ввиду его малости). Энергия сочленения включает энергию неподалеку взаимодействий элементарных звеньев и энергию деформации валентных и торсионных углов в сочленении ($\text{SiO}'\text{Si}'$, $\text{OSiO}'\text{Si}'$ и $\text{SiO}'\text{Si}'\text{O}^2$ на рис. 1, а) и зависит от параметров спирали δ и h , где δ — угол, описывающий вращение мономерного звена вокруг виртуальной связи OO' ; h — шаг спирали (период идентичности цепи в расчете на одно звено).

На первом этапе расчета находили области допустимых конформаций цепи. При этом шаг спирали оставался постоянным, а δ варьировали от -180° до 180° . На рис. 2 показана зависимость угла $\text{SiO}'\text{Si}'$ в сопряжении от угла δ при $h=2,08 \text{ \AA}$ и симметрии спирали 4_1 . Оказалось, что значения β , близкие к равновесному (143° [11]), получились в двух сравнительно узких интервалах δ : $-180^\circ < \delta < -170^\circ$ и $100^\circ < \delta < 110^\circ$.

Затем проводили минимизацию E_{hel} по независимым параметрам δ и h . Начальные значения δ брали из двух вышеупомянутых интервалов; для h брали экспериментальное значение $(8,3 : 4) = 2,08 \text{ \AA}$. В результате расчета были обнаружены две устойчивые конформации, обозначенные в табл. 1 как ПДМС-1 и ПДМС-2. Геометрические параметры спирали в этих локальных минимумах приведены в табл. 1. Видно, что в стабильных конформациях шаг спирали близок к экспериментальному значению периода идентичности.

На рис. 2 приведена кривая изменения угла $\text{SiO}'\text{Si}'$ в сопряжении β в зависимости от изменения δ для спирали симметрии 6_1 . Видно, что разум-

Таблица 1
Структурные и энергетические параметры устойчивых конформаций спирали ПДМС

Конформация	Симметрия	Независимые варьируемые параметры		β	E_{hel}
		δ	h		
ПДМС-1	4_1	177,5	2,10	147,3	-1,59
ПДМС-2	4_1	105,5	2,09	146,7	-1,45
ПДМС-3	6_1	180,0	1,39	155,8	-1,30
ПДМС-4	6_1	138,0	1,39	150,7	-1,49

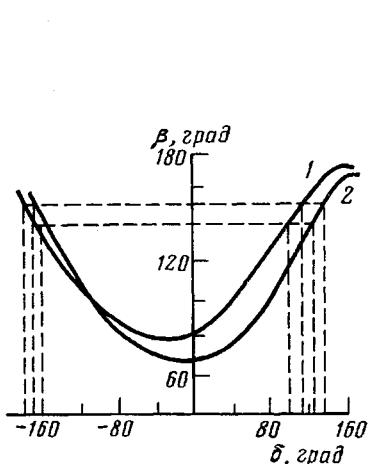


Рис. 2. Зависимость угла SiOSi в сочленении β от угла δ для ПДМС: спираль симметрии 4_1 (1) и 6_1 (2)

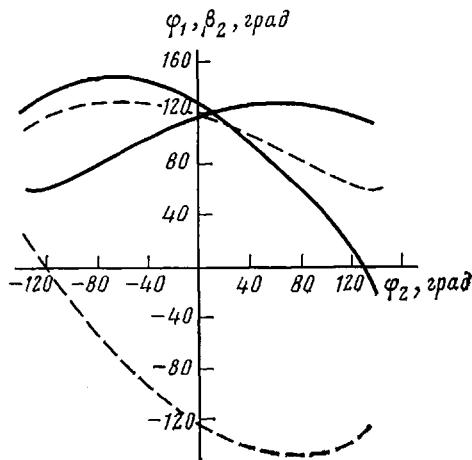


Рис. 3. Зависимость углов β_2 и φ_1 для ПДЭС от φ_2 при $h=4,76 \pm 0,1$ Å (два решения показаны сплошной и штриховой линиями)

ные значения β находятся в двух интервалах δ : $-170 < \delta < -160$ и $125 < \delta < 135^\circ$. После минимизации E_{hel} по независимым параметрам δ и h были получены два локальных минимума: ПДМС-3 и ПДМС-4 (табл. 1) с шагом спирали, близким к периоду идентичности. Однако при сравнении этих двух моделей со спиральями симметрии 4_1 (ПДМС-1 и ПДМС-2) видно, что угол SiOSi в сопряжении у ПДМС-3 и ПДМС-4 более далек от равновесного значения. Сделать окончательный выбор между двумя конформациями цепи позволяет лишь энергетический расчет упаковки макромолекул в кристалле.

Полидизтилсиликсан. Переходя к рассмотрению ПДЭС, следует отметить, что его структура представляет особый интерес, поскольку ПДЭС при нагревании переходит из кристаллического состояния в аморфное через промежуточное мезоморфное состояние [2]. Кроме того, наличие в ПДЭС твердофазного перехода придает дополнительный интерес структурным исследованиям этого полимера.

В работе [2] с помощью рентгенографии и сканирующей калориметрии проведено изучение структуры и фазовых переходов в ПДЭС. Были определены параметры ячейки двух моноклинных модификаций α_1 и α_2 и мезоморфной структуры. Величина периода идентичности в модификации $\alpha_1 = 4,72$ Å, в $\alpha_2 = 4,75$ Å, в мезоморфной структуре 4,90 Å. Было сделано предположение о том, что конформация молекулы ПДЭС — *цис-транс* с двумя звеньями на период идентичности, т. е. макромолекула ПДЭС обладает только трансляционной симметрией.

Возможность существования основной цепи ПДЭС в указанной конформации легко проверить, исходя из геометрических соображений. Как видно из рис. 1, б при фиксированных длинах связей и тетраэдрических углах при атомах Si конформация повторяющегося фрагмента основной цепи ПДЭС однозначно описывается тремя параметрами: торсионными углами φ_1 и φ_2 , а также валентным углом β_1 . Если дополнительно зафиксировать период идентичности h , то легко выразить один из параметров, например φ_1 , через два других, $\varphi_1 = \varphi_1(\beta_1, \varphi_2)$. Угол в сочленении повторяющихся единиц β_2 определяется из условия параллельности связей O_1Si_1 и $O_1'Si_1'$ и также является функцией β_1 и φ_2 . Зависимость углов φ_1 и β_2 от φ_2 при $\beta_1 = 145^\circ$ (равновесное значение) изображена на рис. 3. Для каждого значения независимого угла φ_2 имеется по два решения для φ_1 и β_2 .

Обрыв кривых при $\varphi_2 = -140$ и 140° свидетельствует о том, что в областях $-180 < \varphi_2 < -140^\circ$ и $140 < \varphi_2 < 180^\circ$ не существует значений φ_1 , обеспечивающих требуемый период идентичности. Как видно из рис. 3, возможные значения β_2 ограничены величиной 130° , что существенно ниже

равновесной величины угла SiOSi. Расчет кривых ϕ_1 и β_2 для β_1 в диапазоне $130-160^\circ$ также дает максимальное возможное значение β_2 , равное 130° . Такая величина угла SiOSi в кристалле представляется маловероятной, так как этот угол принимает значения меньше равновесного лишь в том случае, когда уменьшение является вынужденным, например в циклотрисилоксанах [12]. Во всех остальных случаях этот угол принимает значения, большие 140° и достигающие в ряде соединений 180° , например в дисилоксанах с объемными группами при атомах Si.

Таким образом, наличие в ПДЭС чисто трансляционной симметрии с двумя звеньями на период идентичности по чисто геометрическим соображениям представляется нам маловероятным. Расчет потенциальной энергии около тридцати различных конформаций с геометрическими параметрами, соответствующими точкам на кривой (рис. 3), также не дал удовлетворительных значений.

Мы предположили, что ПДЭС аналогично ПДПС имеет конформацию спирали симметрии 4₁. В этом случае период идентичности равен удвоенному экспериментальному значению ($9,44$ для α_1 и $9,50$ для α_2) с четырьмя элементарными звеньями на период. Независимыми варьируемыми параметрами в этом расчете были ω_1 и ω_2 — углы поворота этильных групп, δ и h . Начальные значения δ брали из расчета ПДМС, для h брали экспериментальные значения, ω_1 и ω_2 варьировали во всем интервале от -180 до 180° .

После минимизации E_{hel} по независимым параметрам было получено ~ 25 локальных минимумов. Среди них были выбраны точки с минимальной энергией и значением h , близким к экспериментальному (табл. 2). Все остальные минимумы либо проигрывали в энергии $0,5-1,0$ ккал/моль эл. зв., либо не удовлетворяли геометрическому критерию. Из табл. 2 видно, что во всех устойчивых конформациях зависимый параметр β (β_1 на рис. 1, *в*) находится в интервале $154-162^\circ$, что превышает равновесное значение. Однако такое увеличение вполне возможно, так как для угла SiOSi характерна легкость деформации [13] (силовая постоянная этого угла очень невелика), и стерические причины (невалентные взаимодействия этильных групп и др.) могут привести к «раскрытию» угла. Так, в структуре 16-членного ненапряженного циклосилоксана $[(CH_3)_2SiO]_8$ углы SiOSi также достигают значения $157,7^\circ$ [14], причем этот случай не является единичным.

Полидипропилсилоксан. При расчете конформации ПДПС использовали экспериментально наблюдаемое значение периода идентичности, равное $9,40 \text{ \AA}$ [3]. Независимыми варьируемыми параметрами являлись ω_{1-4} (рис. 1, *г*). Начальные значения δ брали из локальных минимумов ПДЭС, ω_{1-4} варьировали в интервале $-180-180^\circ$. Среди всех локальных минимумов был выбран один, который имеет самую низкую энергию (более чем на 1 ккал/моль выгоднее остальных). В этой устойчивой конформации угол SiOSi в сопряжении, как и в ПДЭС, увеличен до $154,7^\circ$. Параметры устойчивой конформации ПДПС равны $\omega_1=83,8$, $\omega_2=-65,4$; $\omega_3=-162,3$; $\omega_4=41,2$; $\delta=114,0$; $h=2,35$; $\beta=154,7$; $E_{mon}=0,06$; $E_{conj}=-2,59$; $E_{hel}=-2,53$.

Таким образом, при расчете потенциальной энергии спиралей трех ли-

Таблица 2
Структурные и энергетические параметры устойчивых конформаций спирали ПДЭС

Конформация	Независимые варьируемые параметры				β	E_{mon}	E_{conj}	E_{hel}
	ω_1	ω_2	δ	h				
ПДЭС-1	59,7	176,5	146,2	2,35	162,8	-1,60	-1,76	-3,36
ПДЭС-2	55,6	-168,7	159,8	2,38	156,2	-1,34	-2,50	-3,84
ПДЭС-3	162,4	192,3	160,2	2,45	153,6	-1,21	-2,68	-3,89
ПДЭС-4	65,2	-90,3	116,0	2,39	155,9	-1,49	-1,89	-3,38
ПДЭС-5	80,9	-75,2	111,6	2,35	154,0	-1,60	-2,05	-3,65
ПДЭС-6	68,4	177,4	118,7	2,40	156,9	-1,54	-2,15	-3,69
ПДЭС-7	66,6	180,0	127,3	2,44	158,0	-1,54	-2,07	-3,61

нейных полиоргансилоксанов удалось найти устойчивые конформации с шагом спирали, соответствующим экспериментально наблюдаемым значениям. Эти устойчивые конформации могут быть использованы в качестве начальных приближений при поиске структуры кристаллических областей линейных кремнийорганических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Damashun G.* Plaste und Kautschuk, 1963, v. 10, № 1, p. 68.
2. *Tsvankin D. Ya., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovski Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 12, p. 3617.
3. *Petersen D. R., Carter D. R., Lee C. L.* J. Macromol. Sci. B., 1969, v. 3, № 3, p. 519.
4. *Simonetta M.* Accounts Chem. Res., 1974, v. 7, № 4, p. 345.
5. Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 5, с. 674.
6. Перцин А. И., Нуғманов О. К., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2147.
7. *Zugenmayer P., Sarko A.* In: Fiber Diffraction Methods. Ed. by French A. D., Gardner K. C. M. Amer. Chem. Soc.; 1980, p. 226.
8. *Wilcock D. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 4, p. 691.
9. *Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J.* Ind. Engng Chem., 1952, v. 44, № 9, p. 2196.
10. *Bruckner S., Malpezzi L. J. M.* J. Makromol. Chem., 1982, v. 183, № 8, p. 2033.
11. *Flory P. J., Crescenzi V., Mark J. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 1, p. 146.
12. Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Журн. структур. химии, 1983, т. 24, № 5, с. 124.
13. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968, 347 с.
14. *Paddock N. L., Rettig S. J., Trotter J.* Canad. J. Chem., 1983, v. 61, № 3, p. 541.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
24.II.1984

CALCULATION OF HELICAL CHAINS OF POLYORGANOSILOXANES

Dubchak I. L., Pertsin A. I., Zhdanov A. A.

S u m m a r y

The potential energy of helical chains of three linear polyorganosiloxanes has been calculated by molecular mechanics method. For all macromolecules the stable conformations were found having the helix pitch close to the experimentally observed identity period.