

УДК 541.64:539.2:547.1'128

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ПОЛИДИЭТИЛ- И ПОЛИДИПРОПИЛСИЛОКСАНА.
НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ МОДЕЛИ**

Дубчак И. Л., Перцин А. И., Жданов А. А.

Предложены наиболее вероятные модели структуры кристаллических областей полидиэтил- и полидипропилсилоксана, полученные путем минимизации потенциальной энергии системы, исходя из экспериментальных данных о симметрии и размерах элементарной ячейки. Показана возможность статистической разупорядоченности в кристаллах полидиэтилсилоксана.

В последние годы появилось много работ, посвященных исследованию строения и свойств двух представителей линейных полиорганосилоксанов — полидиэтилсилоксана (ПДЭС) и полидипропилсилоксана (ПДПС) [1—5]. Интерес к ним вызван тем, что как ПДЭС, так и ПДПС обнаруживают ряд полиморфных переходов, включая переходы в мезоморфное состояние. Проведенное ранее рентгенографическое исследование ориентированных образцов ПДЭС [6] позволило определить параметры элементарной ячейки двух полиморфных модификаций (α_1 и α_2) и мезофазы, а также сделать ряд предположений относительно конформации полимерных цепей. Информация о параметрах элементарной ячейки ПДПС была получена из данных рентгеновской и электронной дифракции на неориентированных образцах [7].

В настоящей работе предпринята попытка определить детальную молекулярно-кристаллическую структуру ПДПС и ПДЭС путем минимизации потенциальной энергии системы, исходя из экспериментальных данных о симметрии и размерах элементарной ячейки.

При построении пробных структурных моделей длины связей в мономерных остатках и валентные углы боковых групп фиксировались на значениях, наблюдаемых в мономерных аналогах [8]. Варьируемыми параметрами мономерного звена ПДПС были торсионные углы φ_i ($i=1-4$), задаваемые следующими последовательностями атомов: $\varphi_1=\text{H}_1-\text{C}_1-\text{Si}-\text{O}$, $\varphi_2=\text{H}_2-\text{C}_2-\text{C}_1-\text{Si}$, $\varphi_3=\text{H}_4-\text{C}_4-\text{Si}-\text{O}$, $\varphi_4=\text{H}_5-\text{C}_5-\text{C}_4-\text{Si}$ (рис. 1, a). В мономерном звене ПДЭС варьировали $\varphi_1(\text{H}_1-\text{C}_1-\text{Si}-\text{O})$ и $\varphi_2=(\text{H}_3-\text{C}_3-\text{Si}-\text{O})$ (рис. 1, б). Сопряжение мономерных звеньев в полимерную цепь с заданной симметрией проводили методом варьируемой виртуальной связи [9]. При этом вводили два дополнительных параметра — h и δ . Параметр h представляет собой шаг спирали (смещение вдоль оси спирали между последовательными мономерными звеньями), угол δ задает вращение симметрически повторяемого звена полимера вокруг виртуальной связи OO' .

При размещении полимерных цепей в элементарной ячейке вводили еще два параметра — p и φ , описывающих соответственно направление цепи и ее вращение вокруг своей оси. Принимали, что $p=\pm 1$ для $Z_0 \geq Z_0'$.

В случае ПДПС параметры элементарной ячейки фиксировались на экспериментально наблюдаемых величинах [7]: $a=b=9,520$, $c=9,400 \text{ \AA}$ (тетрагональная сингония). В расчетах оптимальной структуры ПДЭС использовали параметры элементарной ячейки фазы α_2 [6], преобразованные двойным приведением по матрицам

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

к следующим значениям: $a=8,13$, $b=8,98$, $c=4,75 \text{ \AA}$, $\gamma=116,89^\circ$ (моноклинная сингония).

Потенциальную энергию системы рассчитывали в виде суммы конформационной U_c , и межмолекулярной энергии U_m . Вычисление проводили методом молекуляр-

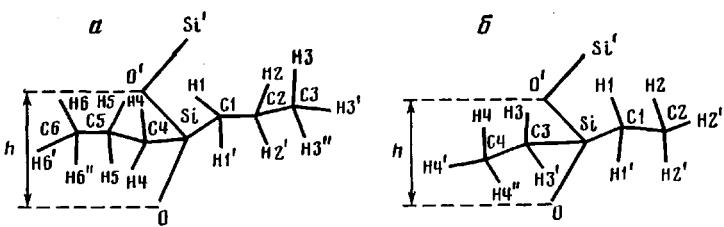


Рис. 1. Схематическое изображение элементарных звеньев ПДПС (а) и ПДЭС (б)

ной механики [10] с использованием параметризации из работ [11, 12]. Межмолекулярную составляющую рассчитывали в виде суммы атом-атомных невалентных взаимодействий типа (6- exp) с параметрами, предложенными в работах [13, 14].

Минимизацию потенциальной энергии проводили с помощью квазиньютоновского алгоритма Давидсона – Флетчера – Паузлла [15] с оценкой первых производных методом конечных разностей.

В качестве исходных значений конформационных параметров использовали параметры наиболее стабильных конформеров изолированных спиралей ПДПС и ПДЭС, полученные в нашей предыдущей работе [16]. Начальные значения углов ϕ задавали на регулярной сетке в диапазоне $-180^\circ < \phi < 180^\circ$. Рассматривали варианты упаковки как с положительным ($p=1$), так и с отрицательным ($p=-1$) направлением цепей.

Поскольку ПДПС обладает тетрагональной элементарной ячейкой [7], естественно предположить, что макромолекула ПДПС представляет собой спираль четвертого порядка. Доводом в пользу этого предположения являются результаты расчета стабильной конформации спирали ПДПС симметрии 4_1 [16], который дает равновесный период, близкий к периоду идентичности. Расчет количества мономерных звеньев в элементарной ячейке (исходя из экспериментальных значений плотности и параметров ячейки) показывает, что в ней имеются четыре звена $OSiPr_2^-$, т. е. через ячейку проходит одна полимерная цепь (пространственная группа $P4_1$).

Сканирование потенциальной поверхности кристалла ПДПС по параметру ϕ с использованием конформационных параметров стабильной спирали [16] обнаруживает лишь один локальный минимум вблизи $\phi = -130^\circ$ для $p=1$ и $\phi = -180^\circ$ для $p=-1$. Последующая локальная оптимизация потенциальной энергии дает две оптимальные модели кристалла, обозначенные в табл. 1 как модели p_1 ($p=1$) и \bar{p}_1 ($p=-1$). Значения потенциальной энергии этих моделей различаются лишь на $\sim 0,4$ кДж/моль, что не позволяет сделать однозначного вывода о направлении полимерных цепей в кристалле. В то же время конформационные параметры в обеих структурных моделях весьма близки и отличаются от параметров изолированной спирали не более чем на 5° . Указанные различия, как и различия конформационных параметров двух моделей, обусловлены, очевидно, влиянием кристаллического окружения на конформацию макромолекул. Заметим, что равновесные значения шага спирали в моделях p_1 и \bar{p}_1 хорошо согласуются с экспериментальным периодом идентичности ($h=c/4=2,35 \text{ \AA}$).

В случае ПДЭС выбор симметрии полимерной цепи представлял некоторые затруднения. Согласно рентгенографическим данным [6], значения периода идентичности ПДЭС составляют $4,72 \text{ \AA}$ в фазе α_1 , $4,75 \text{ \AA}$ в фазе α_2 и $4,90 \text{ \AA}$ в мезофазе, что примерно вдвое меньше периодов идентичности в ПДПС и ПДМС [17]. В работе [6] было сделано предположение о

Таблица 1

Структурные и энергетические параметры моделей ПДПС

Модель	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	$h, \text{ \AA}$	δ	φ	$E, \text{ ккал/моль}$ (kДж/моль)
	град					град		
p_1	84,6	-67,1	-161,9	41,3	2,33	119,5	-136,9	-15,5(-64,9)
\bar{p}_1	82,8	-64,9	-161,7	49,0	2,34	112,0	-181,1	-15,6(-65,3)

том, что повторяющейся единицей макромолекулы ПДЭС является плоский *цикло-транс*-фрагмент $[\text{SiEt}_2\text{O}]_2$ и, следовательно, в направлении с имеется лишь трансляционная симметрия. Однако нами было показано [16], что подобная конформация макромолекулы ПДЭС энергетически крайне невыгодна. Значительно более предпочтительными по энергии оказались спиральные конформации симметрии 4_1 , построенные на основе удвоенного периода идентичности (по аналогии со спиралями ПДМС и ПДПС). Отсутствие на рентгенограммах ПДЭС слоевых линий, соответствующих удвоенному периоду идентичности, можно было бы приписать наличию в кристалле статистического беспорядка, согласно которому каждая молекула может занимать с равной вероятностью два положения, сдвинутых друг относительно друга на половину периода c . Для указанной модели беспорядка «средняя» молекула, наблюдаемая при рентгеноструктурном анализе, имеет период идентичности, вдвое меньший реальной величины.

Принимая во внимание данные соображения, провели расчет структуры ПДЭС в два этапа. На первом этапе проводили поиск оптимальной упорядоченной модели кристалла, построенной из спиралей ПДЭС симметрии 4_1 . На втором этапе исследовали возможность существования статистического беспорядка указанного выше типа.

Как и в случае ПДПС, через элементарную ячейку ПДЭС может проходить лишь одна полимерная цепь. Для моноклинной сингонии это приводит к единственной возможной группе $P2_1$ с осью макромолекулы, совпадающей с кристаллографической осью 2_1 .

Сканирование поверхности потенциальной энергии в направлении параметра ϕ , проведенное для двух возможных направлений цепи с использованием семи наиболее стабильных конформеров макромолекулы [16], выявило 14 возможных вариантов структуры. Последующая минимизация энергии по всем варьируемым параметрам привела к набору локальных минимумов с энергиями от $-47,8$ до -60 кДж/моль (табл. 2). Наиболее стабильные структурные модели были получены исходя из конформеров ПДЭС-6, ПДЭС-2, ПДЭС-3 и ПДЭС-5 [16].

На рис. 2 показана проекция ac фрагмента полимерной цепи модели p_1 .

Важным вопросом, возникающим при отборе наиболее вероятной структурной модели ПДЭС, является вопрос о достоверности энергетических различий отдельных локальных минимумов в табл. 2. Погрешность метода атом-атомных потенциалов в предсказаниях абсолютных значений решеточной энергии может доходить до 8–12 кДж/моль [18]. Однако погрешности атом-атомного приближения в основном систематические и в значительной мере компенсируются при сопоставлении различных вариан-

Таблица 2
Структурные и энергетические параметры различных моделей ПДЭС

Модель	φ_1	φ_2	$h, \text{ \AA}$	δ	φ	$E, \text{ ккал/моль}$ (kДж/моль)
	град	град		град	град	
p_1	84,9	172,5	2,28	106,3	-42,0	-14,6(-61,4)
\bar{p}_1	55,1	-159,7	2,37	165,0	3,45	-13,9(-56,2)
p_2	51,3	-162,9	2,38	163,2	29,2	-14,3(-59,8)
\bar{p}_2	69,4	177,1	2,39	118,7	25,8	-13,6(-56,9)
p_3	79,2	-95,0	2,40	108,8	68,0	-13,8(-57,7)
\bar{p}_3	157,0	193,7	2,48	161,9	-20,7	-13,8(-57,7)
p_4	155,2	194,1	2,48	161,9	55,5	-13,5(-56,5)
\bar{p}_4	82,8	-90,7	2,42	106,7	59,7	-13,4(-56,1)
p_5	56,2	197,0	2,43	151,4	19,8	-13,3(-55,6)
\bar{p}_5	67,1	180,1	2,40	125,6	18,9	-12,9(-54,0)
p_6	65,6	-90,4	2,38	114,3	72,1	-13,2(-55,2)
\bar{p}_6	74,4	185,4	2,49	135,6	-80,7	-11,9(-49,8)
p_7	78,4	179,3	2,43	116,7	8,01	-13,1(-54,8)
\bar{p}_7	66,4	-120,4	2,47	142,0	21,7	-11,6(-48,5)

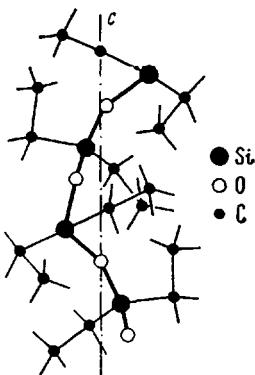


Рис. 2. Проекция ac фрагмента полимерной цепи модели p_1

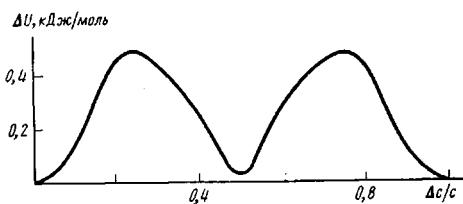


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии кристалла ПДЭС как функция смещения макромолекулы вдоль оси c

тов упаковки одних и тех же молекул. Практика расчетов энергии полиморфных модификаций одного и того же вещества [19], а также сопоставление реально наблюдаемых и гипотетических упаковок [20] показывает, что метод атом-атомных потенциалов правильно предсказывает стабильный вариант упаковки, даже если варианты структуры различаются по энергии на $\sim 0,4$ кДж/моль.

С энергетической точки зрения наиболее вероятной структурной моделью ПДЭС является модель p_1 , которая на 1,2 кДж/моль стабильнее следующей модели p_2 . Некоторым недостатком модели p_1 является слегка заниженное значение шага спирали по сравнению с экспериментальной величиной $c/2=2,38$ Å. В этом отношении модель p_2 более предпочтительна. Реализация остальных структурных моделей в кристаллических областях ПДЭС представляется значительно менее вероятной из-за заметно более высоких значений решеточной энергии. Можно предположить, что эти структурные модели реализуются в виде отдельных дефектов в кристаллах или описывают локальную структуру аморфных участков полимера.

Для выяснения возможности существования статистического беспорядка в кристаллатах ПДЭС рассчитывали энергию взаимодействия макромолекулы ПДЭС с кристаллическим окружением как функцию смещения макромолекулы вдоль своей оси. Результаты расчета приведены на рис. 3. Видно, что при смещении макромолекулы на полпериода c на кривой потенциальной энергии наблюдается локальный минимум, практически эквивалентный по энергии исходному, который соответствует полностью упорядоченной структуре. Таким образом, появление в кристаллатах макромолекул, сдвинутых на $c/2$ по отношению к их строгому кристаллографическому положению, не приводит к заметному проигрышу потенциальной энергии. Полученные результаты — убедительный аргумент в пользу статистической разупорядоченности указанного выше типа.

Как видно из рис. 3, изменение потенциальной энергии кристалла при смещении макромолекулы вдоль оси c невелико ($\sim 0,4$ кДж/моль). Это подтверждает определенную предрасположенность к образованию жидкокристаллической фазы, которая появляется в действительности при температурах выше 270 K.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. D. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 547.
2. Pochan J. M., Hinman D. F., Froix M. F. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 611.
3. Lee C. L., Johannson O. K., Flanigan O. L., Hahn P. // Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 2. P. 1319.
4. Parkov V. S., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 3617.
5. Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Папков В. С., Кузьмин Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 164.

6. Tsvankin D. Ya., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
7. Petersen D. R., Carter D. R., Lee C. L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1969. V. 3. № 3. P. 519.
8. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 518.
9. Перцин А. И., Нугманов О. К., Сопин В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2147.
10. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974.
11. Tribble M. T., Allinger N. L. // Tetrahedron. 1972. V. 28. № 8. P. 2147.
12. Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 674.
13. Ahmed N. A., Kitaigorodsky A. I., Mirskaya K. V. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. № 5. P. 867.
14. Китайгородский А. И., Мирская К. В., Научигель В. В. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 5. С. 900.
15. Powell M. J. D. // Computer J. 1964. V. 7. № 1. P. 68.
16. Дубчак И. Л., Перцин А. И., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2085.
17. Damashun G. // Plaste und Kautschuk. 1963. В. 10. № 1. С. 68.
18. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1971.
19. Hagler A. T., Bernstein J. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 20. P. 6349.
20. Berkovich-Yellin Z., Leizerivitch L. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 15. P. 4052.

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

Поступила в редакцию
1.VIII.1985

**CRYSTALLINE AND MOLECULAR STRUCTURE
OF POLYDIETHYL- AND POLYDIPROPYLSILOXANE.
THE MOST PROBABLE MODELS**

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

S u m m a r y

The most probable structures of crystalline regions of polydiethyl- and polydipropylsiloxane obtained by minimization of the potential energy of the system basing on experimental data on the symmetry and size of the elementary cell are proposed. The possibility of statistical disordering in polydiethylsiloxane crystals is shown.