

3. Власова И. В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981. 214 с.
4. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 353.
5. Кофман Н. М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977. 164 с.
6. Reinisch G., Rasler G., Timofejeva G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1969. В. 7. № 81. С. 110.
7. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
8. Schulz G. V., Dillinger A. D. // Z. Phys. Chem. B. 1939. В. 43. № 1. S. 47.
9. Teichgräber M. // Faserforsch. und Textiltechn. 1968. В. 19. № 6. S. 249.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 323.
11. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 367, 394, 395.
12. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 139, 142.
13. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Травникова А. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 10. С. 662.
14. Stockmayer W. H., Zimm B. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12.

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

Поступила в редакцию
16.03.89

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. Л. Рабинович

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И ФОРМЫ В РАСТВОРАХ
ЦЕПЕЙ 1,4-транс ПОЛИБУТАДИЕНА
И ПОЛИ-транс ПРОПЕНИЛЕНА**

С помощью имитационного моделирования на ЭВМ изучены конформационные свойства цепочек 1,4-транс-полибутадиена и поли-транс-пропенилена (углеродных атомов в каждой цепи – 61) в молекулярно-неподвижной системе координат. Вычислены параметры порядка и ориентации директоров связей С–С каждой молекулы, компоненты радиуса и квадрата радиуса инерции, «спирны». Проведено сравнение характеристик обеих молекул между собой и с цепью полиметилена в идентичных условиях. Последовательности директоров связей этих цепочек в атермическом растворе – вытянутые ломанные, изогнутые лишь в центре и вблизи концов, все звенья которых, кроме нескольких вблизи середины, параллельны одной плоскости. Повторяющиеся единицы молекул неэквивалентны по режиму флуктуаций ориентаций связей во внутренней системе координат. В частности, в атермическом растворе параметры порядка более близких к центру цепи связей данного типа выше, чем у более удаленных; у двойных связей они меньше, чем у простых, с ними соседних.

Изучению формы различных полимерных молекул посвящено значительное количество работ [1–14], выполненных как с помощью машинного моделирования [2–12], так и аналитическими методами [1, 13, 14]. Учет формы играет существенную роль в теоретическом описании их свойств в разбавленных растворах (вязкого потока, других гидродинамических явлений [15, 16]) и анализе экспериментальных данных; особенно важен он для явлений, характерное время которых меньше максимального времени релаксации молекулы [17]. Анализ, как правило, проводится в (молекулярно-неподвижной [1]) системе координат, начало которой совмещено с центром масс текущей конформации, а ориентация определенным образом упорядоченных осей задана собственными векторами ее тензора инерции. Обычно изучают компоненты геометрических размеров цепи (радиусов инерции и их степеней, «спирнов» – разностей между максимальной и минимальной проекциями координат на главные оси инерции), их отношения и другие производные. В работе [18] для цепочки полиметилена (ПМ), содержащей 61 атом углерода, в такой же системе вычислены кроме того тензоры параметра порядка каждой связи. Цель

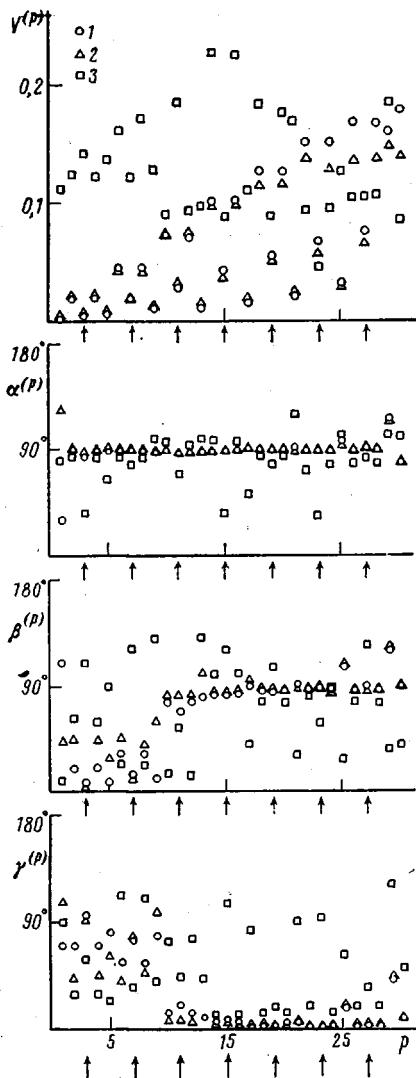


Рис. 1

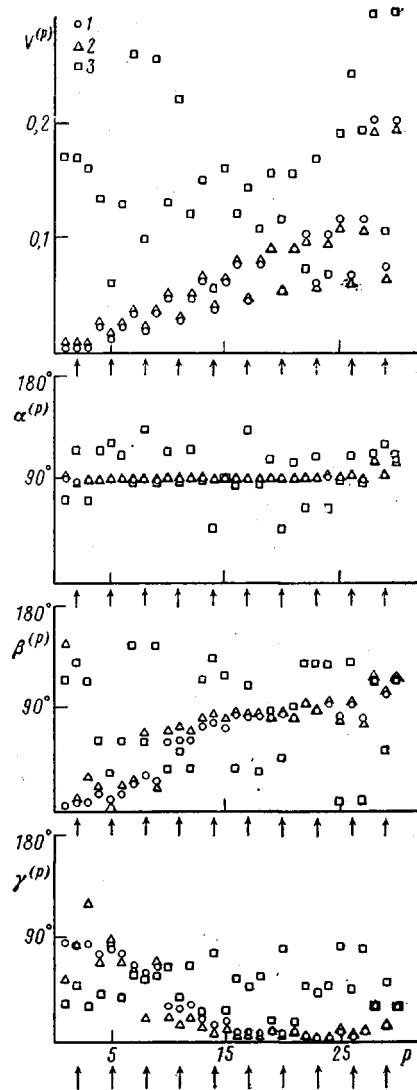


Рис. 2

Рис. 1. Параметры порядка $V^{(p)}$ и углы, задающие ориентацию директоров связей 1–30 макромолекулы ПБД ($N=61$, номер связи $p=30$ – это середина цепи) относительно ее главных упорядоченных осей инерции (угол $\alpha^{(p)}$ – с осью ξ_1 , $\beta^{(p)}$ – с ξ_2 , $\gamma^{(p)}$ – с ξ_3 ; пояснения в тексте) в атермическом растворе (1), а также в θ (2) и плохом (3) растворителях: $\epsilon_0/RT=0$ (1); 0,066 (2); 0,200 (3). $T=403$ К. Стрелками отмечены местоположения двойных связей. R – газовая постоянная

Рис. 2. Параметры порядка и ориентации директоров связей макромолекулы ППН (условия, обозначения те же, что и на рис. 1) $\epsilon_0/RT=0,061$ (2)

настоящей работы – аналогичные расчеты для макромолекул, сходных с ПМ по оству цепи, но отличающихся по условиям внутреннего вращения – 1,4-транс-полибутадиена (ПБД) и поли-транс-пропенилена (ППН).

Модель. Конкретные цепочки конструировали, следя за работе [19], из пар фрагментов, строго соответствующих стереохимическому строению молекул ПБД – $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^m=\text{CH})_x$ – или ППН – $(\text{CH}_2-\text{CH}^m=\text{CH})_y$ – и содержащих каждый по два взаимозависимых угла внутреннего вращения вокруг простых связей [20] (спектр конформаций непрерывен) – соответственно $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCHCH}_2$ и $\text{CH}_2\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{CHCHCH}_2$, $\text{CHCH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CH}$. В потенциалах Лен-

нард-Джонса, с помощью которых описывали дальние взаимодействия, варьирование глубины ямы ϵ проводили единообразно для всех пар взаимодействий групп CH, CH₂, а положения равновесия r_0 этих потенциалов считали равными 0,400 нм (как и в случае CH₂...CH₂ [21], так как вычисление эффективных потенциалов CH₂...CH и CH...CH методом Монте-Карло по методике [21] дает близкие к принятому значениям $r_0 = 0,395$ и $0,390$ нм). Число несамопересекающихся конформаций составляет 347047 для ПБД и 458971 для ППН (количество атомов углерода $N=61$, температура $T=403$ К). С учетом данных работы [20] такая цепочка ПБД содержит 15,2 персистентных длин, а ППН — 14,6. Эффективные массы групп CH, CH₂ и концевых CH₃ — 13, 14 и 15 а.е.м. Дополнительные подробности по методике генерирования конформаций, переходу в систему центра масс 0 с осями вдоль главных осей инерции ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 текущей конформации (ξ_1 — всегда ось наименьшей вытянутости цепочек, а ξ_3 — наибольшей) и вычислению тензоров параметра порядка $Q_{sf}^{(p)}$ связей можно почерпнуть из работ [18, 20, 21].

Обозначения: $V^{(p)}$ — параметры порядка связей данной молекулы (т. е. максимальные собственные значения тензоров $Q_{sf}^{(p)}$), а $\alpha^{(p)}$, $\beta^{(p)}$, $\gamma^{(p)}$ — углы, которые образуют директоры связей (т. е. собственные векторы, отвечающие значениям $V^{(p)}$) с осями ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 соответственно (каждый тензор $Q_{sf}^{(p)}$ диагонализован после усреднения компонентов по указанному количеству конформаций, $p=1, 2, \dots, (N-1)$ — номер связи).

Параметры порядка связей. Легко видеть (рис. 1 и 2), что в атермическом растворе параметры $V^{(p)}$ двойных связей (их положения на рис. 1, 2 отмечены стрелками), а также простых, расположенных в цепи ПБД между двумя простыми же (это связи 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29 на рис. 1), меньше, чем $V^{(p-1)}$ и $V^{(p+1)}$. Вместе с тем в каждой совокупности связей с однотипным соседством параметры порядка монотонно растут от концов к центру цепи, т. е. чем ближе к середине расположена повторяющаяся единица молекулы (содержащая три или четыре связи C—C), тем соответственно выше параметры порядка каждой из ее связей. Эффект, по-видимому, должен проявляться в более широком диапазоне длин N ; вопрос об асимптотике, однако, требует дополнительного изучения [18]. Характер зависимостей $V^{(p)}(p)$ в θ -условиях качественно сохраняется; положение θ -точек, указанное на рисунках, установлено по совпадению квадратов расстояний между концами цепей с невозмущенными их значениями, вычисленными ранее [20]. В плохом растворителе значение $V^{(p)}$ данной связи уже существенно зависит от стереохимического строения цепи, определяющего локальные возможности «сжатия». Тенденции в эволюциях обсуждаемых величин с увеличением ϵ вполне очевидны — абсолютные значения $V^{(p)}$ в целом возрастают, для некоторых связей — в десятки раз [18].

Ориентации директоров связей. Для обеих макромолекул в атермическом растворе ориентации директоров связей подобны таковым для ПМ [18]. А именно: а) почти все углы $\alpha^{(p)} \sim 90^\circ$ (за исключением нескольких вблизи центра), т. е. директоры связей параллельны плоскости $\xi_3\xi_2$; б) углы $\beta^{(p)}$ директоров с номерами $p \sim 13-27$ отличаются от 90° на $10-15^\circ$ или менее, а их углы $\gamma^{(p)}$ столь же близки к 0° , т. е. направления директоров этих связей близки к оси $0\xi_3$; в) в ориентациях директоров связей 1–12 при уменьшении их номера все более выражено «стремление» к оси $0\xi_2$. Разница в степени заторможенности внутренних вращений в цепочках ПМ и обоих транс-полиенов практически не сказывается на геометрии совокупности директоров связей, описанной в работе [18]. В θ -условиях эта структура возмущена в местах изгибов; а в плохом растворителе характер разориентации директоров диктуется стереохимией цепочки. И, наконец, о пропорциях формы в рамках аппроксимации «визуализированных» выше цепочек трехосными эллипсоидами (таблица):

Отношения параметров формы макромолекул ПБД и ППН
 $(N=61, T=403 \text{ K})$

Тип молекулы	Термодинамическое качество растворителя ϵ/RT	Компоненты квадрата радиуса инерции $\langle S_z^2 \rangle : \langle S_x^2 \rangle : \langle S_y^2 \rangle$	Компоненты радиуса инерции $\langle S_3 \rangle : \langle S_2 \rangle : \langle S_1 \rangle$	«Спэны» $\langle g_3 \rangle : \langle g_2 \rangle : \langle g_1 \rangle$	Моменты инерции $\langle I_3 \rangle : \langle I_2 \rangle : \langle I_1 \rangle$
ПБД	0	20,50 : 3,75 : 1	4,53 : 1,95 : 1	3,59 : 1,76 : 1	1 : 4,53 : 5,11
	0,066 *	16,88 : 3,38 : 1	4,09 : 1,84 : 1	3,28 : 1,69 : 1	1 : 4,07 : 4,62
	0,200	7,86 : 2,52 : 1	2,79 : 1,59 : 1	2,44 : 1,52 : 1	1 : 2,52 : 2,95
ППН	0	19,40 : 3,60 : 1	4,37 : 1,90 : 1	3,50 : 1,74 : 1	1 : 4,37 : 4,94
	0,061 *	16,56 : 3,35 : 1	4,05 : 1,83 : 1	3,28 : 1,68 : 1	1 : 4,03 : 4,57
	0,200	7,24 : 2,35 : 1	2,65 : 1,54 : 1	2,40 : 1,48 : 1	1 : 2,46 : 2,86

* θ -условия.

при общей асимметричности несколько сглажена разница в соотношениях «спэнов»; к пропорциям ПМ [18] наиболее близки соответствующие пропорции цепочки ПБД.

Автор благодарен Т. М. Бирштейн, А. Ю. Гросбергу и П. Г. Халатуру за обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. С. 147.
2. Šolc K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 1. P. 335.
3. Sole K., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2756.
4. Rubin R. J., Mazur J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 12. P. 5362.
5. Rubin R. J., Mazur J., Weiss G. H. // Pure Appl. Chem. 1976. V. 46. P. 143.
6. Rubin R. J., Mazur J. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 139.
7. Šolc K. // Polymer News. 1977. V. 4. № 2. P. 67.
8. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687.
9. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2226.
10. Павлов А. С., Марченко Г. Н., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г., Храпковский Г. М., Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2319.
11. Theodorou D. N., Suter U. W. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1206.
12. Bishop M., Michel J. P. J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 3. P. 1059.
13. Aronovitz J. A., Nelson D. R. // J. Physique. 1986. V. 47. № 9. P. 1445.
14. Gaspari G., Rudnick J., Beldjenna A. // J. Phys. A. 1987. V. 20. № 11. P. 3393; № 3. P. 971.
15. Zimm B. H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
16. Abernathy F. H., Bertschy J. R., Chin R. W., Keyes D. E. // J. Rheology. 1980. V. 24. № 5. P. 647.
17. Yoon D. Y., Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5366.
18. Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 551.
19. Дащевский В. Г., Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
20. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г., Рипатти П. О. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1697.
21. Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.

Институт биологии Карельского
Филиала АН СССР

Поступила в редакцию
20.03.89