

УДК 541.64:539.199

**О ЖЕСТКОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ЦИКЛОЦЕПНЫХ СОПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>****© 1995 г. И. А. Ронова, И. И. Пономарев**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117812 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 12.04.94 г.

Методом машинного эксперимента в предположении свободного вращения рассчитана зависимость конформационной жесткости сополимера от его состава. Рассмотрены статистические и регулярные блочные ароматические циклоцепные сополимеры. Показано, что жесткость сополимера зависит не только от соотношения количеств и геометрии входящих в него звеньев сомономеров, но от типа их распределения в сополимере. При одном и том же составе сополимера жесткость регулярных блочных сополимеров тем выше, чем крупнее блоки. Для статистических сополимеров полученные результаты не совпадают с данными, вычисленными по аддитивной схеме.

Равновесная конформационная жесткость макромолекул в значительной степени определяет многие физические свойства полимерного материала. Знание такого конформационного параметра как сегмент Куна, позволяет предсказать некоторые свойства сополимеров и выбрать оптимальное для практической реализации этих свойств соотношение компонентов (мономеров, звеньев различного типа) [1].

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы определить, каким образом жесткость сополимера соотносится с жесткостями соответствующих гомополимеров, зависит от состава сополимера и типа распределения сомономеров в нем (статистический или блочный).

Конформационная жесткость характеризует степень свернутости макромолекул и определяется геометрическими параметрами цепи (длины виртуальных связей, значениями углов между ними и возможностью реализации поворотов элементов цепи вокруг этих связей). Поскольку для ароматических циклоцепных полимеров при достаточно большом числе звеньев в цепи среднеквадратичное расстояние между концами этой цепи ( $\langle h^2 \rangle$ ) пропорционально ее длине, в качестве параметра жесткости чаще всего используется сегмент Куна  $A = \langle h^2 \rangle / nl_0$ , где  $l_0$  – контурная длина цепи. Контурная длина ароматической циклоцепной макромолекулы это длина линии, соединяющей середины виртуальных связей, и ее значение не зависит от конформации цепи.

Одна из первых попыток вычислить жесткость сополимера, исходя из экспериментально полученных значений жесткости гомополимеров, построенных из звеньев, составляющих сополи-

мер, была сделана в работе [2]. Авторы применили аддитивную схему

$$\frac{1}{A_{\text{соп}}} = \sum \frac{\omega_i}{A_{\text{эксп } i}}, \quad (1)$$

где  $A_{\text{эксп } i}$  – экспериментальное значение сегмента Куна гомополимера,  $\omega_i$  – молярная доля звеньев  $i$ -го типа, входящих в состав сополимера. Ранее на- ми было показано [3], что для ряда сополимеров вычисленное по схеме (1) значение сегмента Куна не совпадает с величиной, найденной из гидродинамических данных для разбавленных растворов.

Для сополимеров экспериментальное значение сегмента Куна получить весьма трудно из-за сложности подбора растворителя. Однако, как показано в работе [4], для ароматических циклоцепных полимеров экспериментальные значения сегмента Куна близки к рассчитанным в предположении свободного вращения. Этот факт позволяет исследовать влияние состава сополимера на величину сегмента Куна теоретически, не прибегая к трудоемким методам исследования гидродинамических свойств растворов. Существуют различные методы расчета конформационных характеристик полимеров [5, 6]. Расчет конформационных характеристик сополимеров проведен в работе [7], где исследовались статистические сополимеры на основе ароматических полиэфиров. В нашей работе мы воспользовались алгоритмом, основанным на методе Монте-Карло, который позволяет вычислять значение сегмента Куна  $A_{\text{св}}$  в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей [8]. Справедливость такого предположения для ароматических циклоцепных полимеров обоснована в работах Т.М. Бирштейн и Тонелли [9 - 11]. В этих полимерах вращение запрещено только вокруг двойных или полуторных связей ( $-\text{C}=\text{C}-$  или  $-\text{NH}=\text{CO}-$ ), а также

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04986).

Таблица 1. Конформационные и геометрические параметры полимеров

Полимер, №	Структурная единица	$l_1, \text{ \AA}$	$\theta_i, \text{ град}$	Условия вращения*	$l_o, \text{ \AA}$	$A_{CB}, \text{ \AA}$
1		5.73 1.32	57.0 66.0	1 2	6.46	1000
2		1.48 2.44 1.46 1.32	30.0 30.0 57.0 66.0	1 3 1 3	6.18	16.5
3		5.60 1.37	69.1 61.7	1 2	6.22	1278
4		1.49 2.44 1.49 1.37 5.60 1.37	30.0 30.0 61.7 69.1 69.1 61.7	1 3 1 2 1 2	12.48	39.3
5		4.17 4.50 4.17 4.46	21.9** 10.5 19.5*** 8.1	1 3 1 3	18.50 18.51	214.2 326.3

Таблица 1. Продолжение

Полимер, №	Структурная единица	$l_i, \text{ \AA}$	$\theta_i, \text{ град}$	Условия вращения*	$l_o, \text{ \AA}$	$A_{CB}, \text{ \AA}$
6		18.44 1.35	60.0 60.0	1 2	19.23	∞
7		18.32	54.0	1	16.2	78.7
8					23.4 5.73 4.80 1.48 1.48 4.80 1.39 4.50	25.5 31.3 31.2 68.0 31.2 31.3 21.9 10.5 1 3 1 1 3

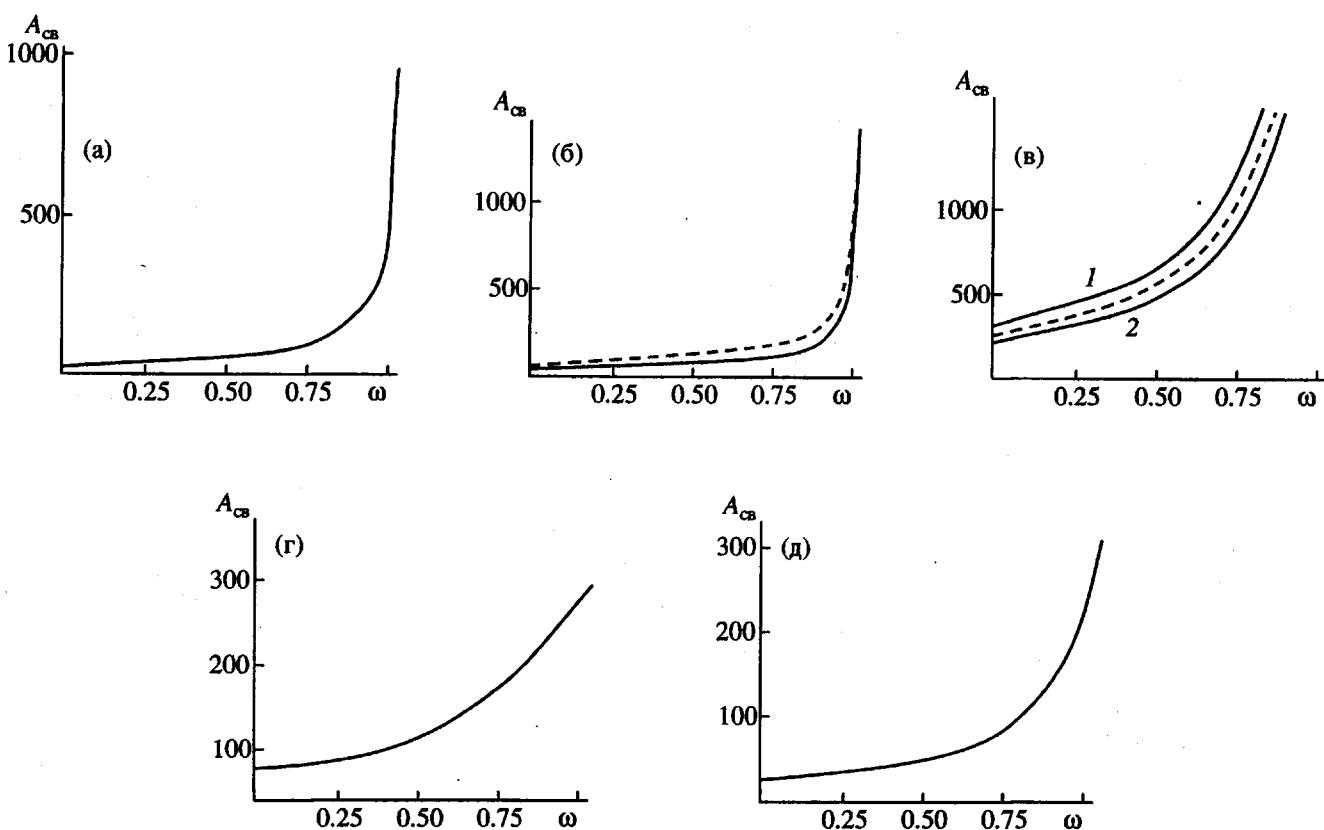
Таблица 1. Окончание

Полимер, №	Структурная единица	$l_i, \text{ \AA}$	$\theta_i, \text{ град}$	Условия вращения*	$l_0, \text{ \AA}$	$A_{\text{CB}}, \text{ \AA}^2$
9		5.63 1.34 5.74 1.34 5.63	69.1 61.7 61.7 69.1 68.0	1 2 1 2 1	17.5	41.2
10		5.63 5.92 5.92 5.63	54.0 75.0 54.0 68.0	1 1 1 1	19.8	15.6

\* 1 – свободное вращение; 2 – вращение запрещено, транс-конформация; 3 – вращение запрещено, цис-конформация.

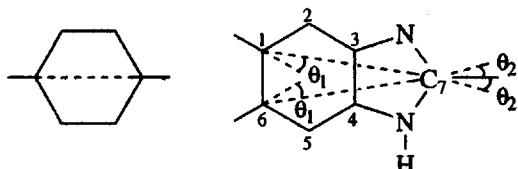
\*\* Присоединение бензимидазольного цикла 1 - 7.

\*\*\* Присоединение бензимидазольного цикла 6 - 7.



**Рис. 1.** Зависимость сегмента Куна статистического сополимера при свободном вращении  $A_{cb}$  от молярной доли одного из сомономеров  $\omega$ : а – сополимер на основе сомономеров 1–2 (табл. 1); б – сополимер 3–4, штриховая линия – по данным работы [7]; в – сополимер 5–6: 1 – 6.7-присоединение бензимидазольного цикла, 2 – 1.7-присоединение, штриховая линия – зависимость, получаемая при равновероятном присоединении бензимидазольного цикла в положении 1.7 и 6.7; г – сополимер 7–5; д – сополимер 8–5.

вокруг связей, проходящих внутри цикла, но не являющихся при этом осью симметрии этого цикла (сравним связь внутри фениленового кольца и связь внутри бензимидазольного цикла).



Прежде чем рассчитывать конформационные характеристики сополимеров, рассмотрим геометрическое строение и конформационные параметры гомополимеров, повторяющиеся звенья которых будут входить в исследуемые сополимеры. В табл. 1 приведены значения длин виртуальных связей  $l_i$  и углов  $\theta_i$ , дополнительных к углам между виртуальными связями, условия вращения, значения контурной длины звена и сегмента Куна.

Геометрическое строение структурных единиц этих полимеров основано на данных исследования методами РСА и газовой электронографии

простых органических молекул, целиком или фрагментарно аппроксимирующих структурную единицу полимера. Под условиями вращения понимается следующее. В том случае, когда вращение вокруг связи является свободным, угол поворота цепи вокруг этой связи определяется методом Монте-Карло для равномерно распределенных случайных величин, когда же вращение вокруг данной виртуальной связи запрещено, возможны два варианта: *транс*-конформация, тогда угол поворота вокруг этой связи равен  $0^\circ$ , или *цис*-конформация с углом поворота вокруг этой связи  $180^\circ$ ; второй вариант реализуется в случае, когда виртуальная связь проходит внутри цикла, образуя *цис*-конформацию с заместителями, всегда лежащими на биссектрисах внутренних углов цикла.

Особое внимание следует обратить на полимеры, содержащие бензимидазольный цикл (полимеры 5 и 8). Для этого цикла, как мы уже говорили, возможны два типа присоединения к полимерной цепи – в положении 1.7 и в положении 6.7. Как видно из табл. 1, различия в углах и длинах

виртуальных связей для этих двух типов присоединения бензимидазольного цикла невелики. Однако для жесткоцепного полимера 5 такое небольшое различие приводит к существенному расхождению в величинах сегмента Куна, в то время как для гибкоцепного полимера 8 оно неизначительно. Этот пример наглядно демонстрирует насколько необходимо точное знание геометрии звена для жесткоцепных полимеров.

Из табл. 1 следует, что жесткости рассматриваемых полимеров лежат в широких пределах. Цепь полимера 6 вследствие равенства углов при виртуальной связи  $-C=C-$  представляет собой жесткий стержень. Посмотрим каким образом соотносится жесткость гомополимеров с жесткостью сополимеров. Вначале рассмотрим статистические сополимеры.

Для расчета конформационных параметров статистического сополимера его моделировали как линейный полимер, состоящий из двух типов звеньев (A и B). Методом Монте-Карло определяли, будет ли к звену A присоединяться звено A или его сменит звено B. Вероятность входления каждого сомономера в полимер полагали равной его молярной доле ( $\omega$ , или  $1 - \omega$ ). Молярную долю первого компонента изменяли от 0.1 до 0.9 с шагом 0.1. На рис. 1 приведены зависимости  $A_{cb}$  сополимера от мольной доли одного из сомономеров. Видно, что зависимость  $A_{cb}(\omega)$  не является линейной и отклонение от линейности для каждого из рассмотренных сополимеров различное.

На рис. 1б представлены две зависимости сегмента Куна от состава сополимера 3–4: сплошная линия – зависимость, вычисленная нами на основании геометрии звена, уточненной полуэмпирическим квантово-химическим методом АМ-1 в работе [7]; штриховая линия – зависимость, полученная в работе [7] для тех же геометрических параметров звеньев статистическим методом, основанным на теории поворотных изомеров (RIS). Наблюдаемое различие в кривых  $A_{cb}(\omega)$  обусловлено, по-видимому, следующими причинами. Высота барьера вращения вокруг связи Ph–O в *пара*- и *мета*-положении фениленового кольца составляют 1 ккал/моль и 1.5 ккал/моль, соответственно [7]. Для полимера 3 значение сегмента Куна, вычисленное нами в приближении свободного вращения, 1478 Å совпадает со значением 1480 Å, найденным авторами [7] с учетом заторможенности вращения. Это означает, что барьер вращения в 1 ккал/моль несуществен и оба метода расчета адекватны друг другу. Однако значения сегмента Куна полимера 4, полученные этими методами, различаются более основательно 39.4 и 53.2 Å. Увеличение высоты барьера вращения вокруг связи Ph–O на 0.5 ккал/моль не может привести к столь заметному различию. Как нам представляется, причина указанного раз-

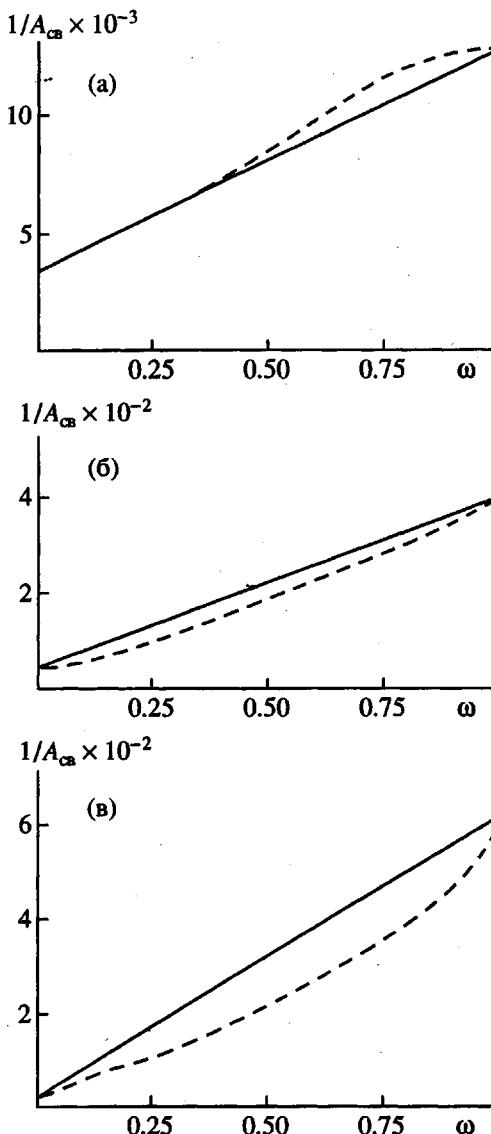


Рис. 2. Зависимости гибкости  $1/A_{cb}$  сополимеров 5–7 (а), 5–8 (б) и 1–2 (в) от молярной доли одного из сомономеров, вычисленной по уравнению (1) и Монте-Карло (штриховая линия).

личия кроется в неправильном проведении виртуальных связей внутри *m*-фениленового кольца; с ростом доли полимера 4 с неправильно аппроксимированным *m*-фениленовым кольцом возрастает

Таблица 2. Конформационные характеристики сополимеров

Сополимер <i>i-j</i>	$A_{cb}^i / A_{cb}^j$	$A_{cb}$ сополимера при $\omega = 0.5$	
		Монте-Карло	уравнение (1)
5–7	3.8	118.5	126.0
5–8	11.6	57.2	46.5
1–2	59.6	44.0	30.3

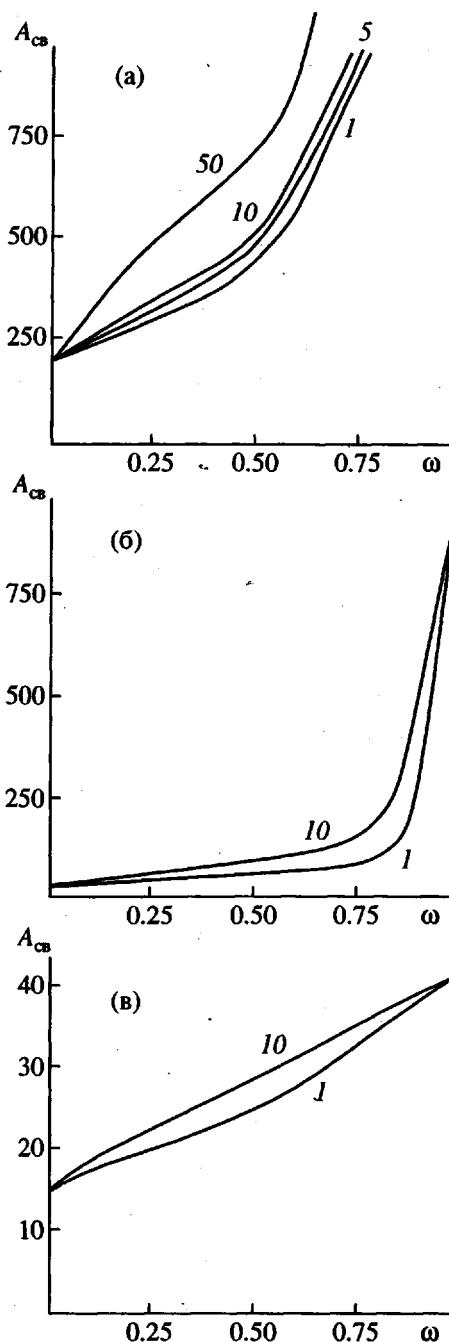
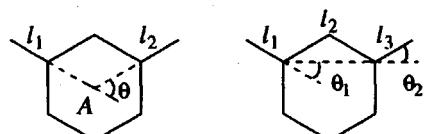


Рис. 3. Зависимости сегмента Куна регулярных блочных сополимеров 5–6 (а), 1–2 (б) и 10–9 (в) от молярной доли одного из сомономеров и длины блоков – величины  $k$ , указанной на кривых.

и различие в кривых на рис. 1б. В работе [7] связи проведены следующим образом:



При вращении вокруг связи  $l_1$   $m$ -фениленовое

кольцо скручивается. Если же аппроксимировать  $m$ -фениленовое кольцо тремя виртуальными связями, то скручивания при вращении вокруг связей  $l_1$  и  $l_3$  не произойдет. Но при этом вращение вокруг связи  $l_2$  следует запретить с цис-конформацией связей относительно нее.

На рис. 1в приведены две кривые, соответствующие различному присоединению в полимерную цепь бензимидазольного цикла. Штриховой линией обозначена кривая, соответствующая статистическому распределению в цепи сополимера звеньев сомономеров 5 и 6, при этом оба присоединения бензимидазольного цикла равновероятны. В сополимерах 5–7 и 5–8 (рис. 1г и 1д) также введено равновероятное присоединение бензимидазольного цикла.

Сравним результаты, полученные методом Монте-Карло, со значениями, вычисленными по аддитивной схеме (1). На рис. 2 приведены зависимости гибкости сополимера ( $1/A_{cb}$ ) от  $\omega$ . Как видно, значения гибкости, полученные методом Монте-Карло (штриховая линия), на рис. 2а лежат выше, а на рис. 2б и 2в ниже значений, вычисленных по уравнению (1). Мы полагаем, что причина этого различия кроется в соотношении жесткостей гомополимеров, построенных из исходных сомономеров. Как видно из табл. 2, когда соотношение значений сегмента Куна гомополимеров превышает  $\sim 10$ , значения сегмента Куна, вычисленные методом Монте-Карло, становятся больше значений, вычисленных по аддитивной схеме.

Таким образом, на примере пяти статистических сополимеров мы показали, что жесткость сополимера сложным образом зависит от жесткости соответствующих гомополимеров и определяется только геометрией звеньев сомономеров.

Теперь рассмотрим блочные регулярные сополимеры. Распределение звеньев сомономеров по блокам определяется следующим образом:

$$[A_m]_k[B_n]_k$$

В этом случае длина блоков А и В составляет  $p_a = km$  и  $p_b = kn$ .

Регулярный блочный сополимер моделировали как обычный линейный полимер, состоящий из регулярно чередующихся блоков А и В, каждый из которых содержит  $p_a$  повторяющихся звеньев А или  $p_b$  звеньев В.

Рассмотрим три примера регулярных блочных сополимеров: оба сомономера жесткие; один сомономер жесткий, другой гибкий; оба гибкие (табл. 1 сомономеры 5–6, 1–2, и 9–10). На рис. 3 приведены зависимости значений сегмента Куна от  $\omega$  для регулярных блочных сополимеров. Значения  $k$  указаны на кривой. С ростом  $k$ , т.е. с увеличением длины блоков в сополимере, возрастает его жесткость. При  $k = 2$  зависимости  $A_{cb}(\omega)$  для блочного и статистического полимера совпадают.

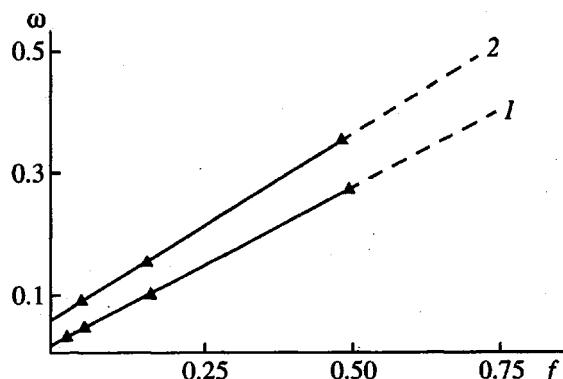


Рис. 4. Зависимость  $\omega(f)$  для статистических (1) и блочных (2) сополимеров.

Рассмотрим, насколько чувствителен сегмент Куна сополимера к наличию в системе более гибкого компонента. Для этого определим какую молярную долю  $\omega$  более гибкого компонента нужно добавить в систему, чтобы получить значение сегмента Куна сополимера, равное среднему арифметическому значений сегмента Куна гибкоцепочного  $A_{\text{cb}}^r$  и жесткоцепочного  $A_{\text{cb}}^x$  гомополимеров. На рис. 4 приведены зависимости  $\omega$  от величины  $f$

$$f = 1 - \frac{A_{\text{cb}}^x - A_{\text{cb}}^r}{A_{\text{cb}}^x + A_{\text{cb}}^r}$$

как для статистических, так и для регулярных блочных сополимеров 1–2, 5–6 и 9–10. Из рисунка видно, что чем выше различие в жесткости гомополимеров, тем меньшее количество гибкого компонента обеспечивает среднеарифметическое значение сегмента Куна сополимера, причем для блочных сополимеров это количество выше и возрастает с ростом длины блока  $k$  при том же соотношении сомономеров.

Таким образом, в работе продемонстрирована невозможность предсказать жесткость сополи-

мера, исходя из жесткости гомополимеров, звенья которых входят в его состав в качестве сомономеров, независимо от типа сополимера (статистический или регулярный блочный). Показана также необходимость проведения полного расчета зависимости  $A_{\text{cb}}$  от состава сополимера. При этом необходимо располагать точными данными о геометрических параметрах фрагментов, входящих в макромолекулу сополимера.

В заключение авторы работы выражают огромную благодарность С.-С.А. Павловой за советы и постоянное внимание к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sillion B. // Bull. Soc. Chim. France, 1987. P. 697.
2. Погодина Н.В., Старченко Л.В., Цветков Н.В., Кудрявцева Г.И., Волохина А.В., Лукашова Н.В., Калмыкова В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1467.
3. Ронова И.А., Пономарева М.А., Дубровина Л.В., Павлова С.-С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 469.
4. Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1725.
5. Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 54.
6. Степаньян А.Е., Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 376.
7. Rutledge G.C. // Macromolecules, 1992. V. 25. № 15. P. 3984.
8. Pavlova S.S.A., Timofeeva G.I., Ronova I.A., Pancratova L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
9. Зубков В.Л., Бирштейн Т.М., Милевская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 1955.
10. Tonelli A.E. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1971. V. 11. № 2. p. 441.
11. Tonelli A.E. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1972. V. 13. № 11. P. 1023.

## The Rigidity of Aromatic Cyclochain Copolymers

I. A. Ronova and I. I. Ponomarev

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – The dependence of the conformational rigidity of a copolymer on its composition is studied by computer simulation under the assumption of unhindered rotation. Random and regular block cyclochain copolymers are considered. It is shown that rigidity of a copolymer depends not only on the relative concentrations and geometry of the constituent monomer units, but also on their distribution in the chain, the rigidity of regular block copolymers being higher the longer the blocks. The results of calculations for random copolymers contradict those calculated according to the additive scheme.