

聚合物链构象的研究

II. 1,2-聚丁二烯的构象特征和链分子的特征比

周子南

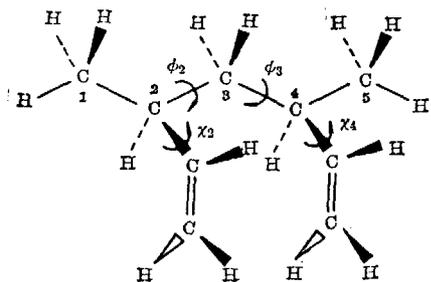
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

基于 Flory 的链分子统计理论, 用 MM2 分子力学程序改进了 1, 2-聚丁二烯构象分析, 所得能量 E_η 和 $E_{\omega'}$ 更加合理, 表征聚合物构象特征的统计权重矩阵中各项参数是: $\eta=1.0\exp(-E_\eta/RT)$, $\tau=0.8\exp(-3340/RT)$, $\omega=1.4\exp(-7320/RT)$, $\omega'=1.1\exp(-4390/RT)$ 和 $\omega''=1.0\exp(-E_{\omega''}/RT)$. 同时讨论了温度对这些参数的影响. 着重考查了全同 1, 2-聚丁二烯特征比随能量 $E(E_\eta+E_{\omega'})$ 的变化规律, 并且注意到聚苯乙烯, 聚丙烯酸甲酯等全同链的特征比按相似规律变化, 从而表现了聚烯烃全同链的共同特征.

本文应用 Allinger 的 MM2 分子力学程序^[1]对前报工作^[2]加以改进. 考虑了 Van der Waal 远程相互作用的贡献, 键长与键角受力变形的影响, 分子中电荷均匀分布和不均匀性所作的贡献. 尽管有时候后者的贡献相当小.

在构象能的计算中借助于 Ferro 修改的 MX 程序进行了截断处理 (truncation). 本文与前报的不同之处仅在于处理方式, 在本质上两者是类同的.

1, 2-聚丁二烯的构象特征 依据 MM2 程序的要求, 在前报中作为分子模型的 1, 2-聚丁二烯的分子片段被修改为一个低分子化合物, 即 2*S*, 4*R*-二乙烯基戊烷, 如左所示.



2*S*, 4*R*-二乙烯基戊烷

这个化合物的构型应该是 2*S*, 4*R*, 代表 1, 2-聚丁二烯的内消旋二元组. 这个聚合物的外消旋二元组 2, 4-二乙烯基戊烷则是 2*S*, 4*S* 构型.

有关模型分子的物理参数已由 MM2 程序所规定. 经 IBM/370 中型机处理, 2, 4-二乙烯基戊烷的两个异构体的势能面如图 1 和图 2 所示. 与前报固定键长和键角框架的势能面相比, 本文势能面上的高能区域 ($>6 \times 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大大缩小. 除去 $g'g'$ 构象区外, 大体上各构象区在低于 $6 \times 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的势垒下联成一片. 势能面的陡度减缓, 不象在前文中那样峻峭. 另一方面, $g'g'$ 构象区域的面积显著增大; 而其它构象区的平均高度都有不同程度的增加. 这是因为 MM2 程序考虑了键长和键角的变化, 某些区域的 Van der Waal 相互作用能大大降低了. 与此同时, 由于键长与键角变形能的相应增加, 又导致上述势能面所反映的能量的变化. 总的来说, 这种情况比较接近于模型分子所表示的物理图象. 有关图 1 与图 2 两个势能面的特征还可以从表 1 与表 2 中得到.

从表 1 可以看到, 由不作处理 ($\Delta r = \infty$) 到给以截断处理 ($\Delta r = 1.0$), 构象能显著增加. 虽

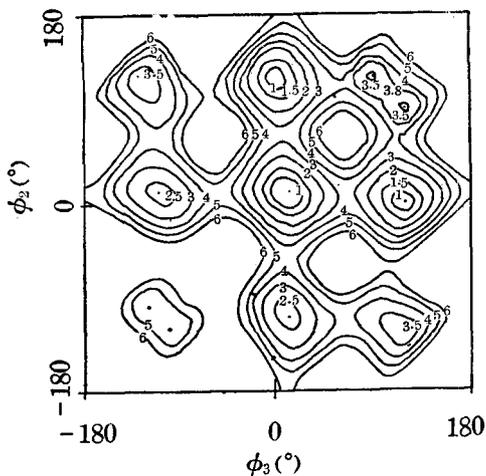


图1 1, 2-聚丁二烯内消旋二元组的势能面

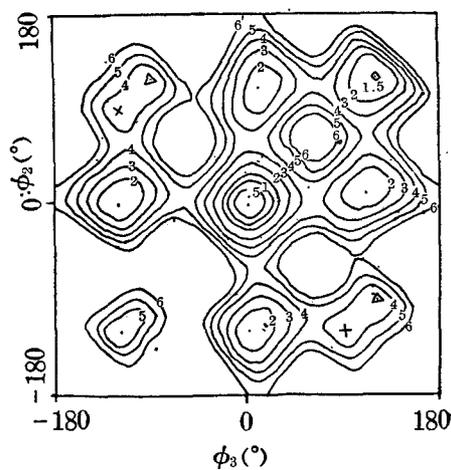


图2 1, 2-聚丁二烯外消旋二元组的势能面
x -gg'1; Δ -gg'2

表1 不同截断处理条件对势能面的影响(kJ·mol⁻¹)

构象态	$\Delta r = \infty$		$\Delta r = 1.0 \text{ \AA}$	
	E	ΔE	E	ΔE
		内消旋		旋
tt	23.58	2.26	38.20	2.26
tg	24.54	3.22	38.71	2.76
gg	35.74	14.42	49.45	13.50
tg'	30.76	9.45	45.56	9.61
gg'	34.28	12.96	49.16	13.21
g'g'	41.38	20.06	57.35	21.40
		外消旋		旋
tt	21.32	0.00	35.95	0.00
tg	29.18	7.86	43.18	7.23
gg	27.34	6.02	41.17	5.22
tg'	28.76	7.44	44.27	8.32
gg'1	38.08	16.76	52.63	16.68
gg'2	37.33	16.01	52.08	16.13
g'g'	40.42	19.10	56.18	20.23

表2 链构象的内旋转角与侧基旋转角

构象态	ϕ_2 (°)	ϕ_3 (°)	χ_2 (°)	χ_4 (°)
		内消旋		旋
tt	10	10	-4.2	5.2
tg	0	120	-0.4	-3.7
gg	90	120	2.8	-3.7
tg'	10	-110	10.6	31.0
gg'	120	-130	-7.8	49.0
g'g'	-100	-120	-35.8	43.0
		外消旋		旋
tt	0	0	-1.7	-1.7
tg	10	110	-12.1	0.7
gg	120	120	1.4	8.8
tg'	0	-120	-2.8	43.5
gg'1	90	-120	6.8	27.9
gg'2	120	-90	6.4	38.6
g'g'	-120	-120	47.3	48.4

表 3 不同截断处理条件下链构象的旋转异构态

构象态	$\Delta r=0$ $\langle \phi_2 \rangle, \langle \phi_3 \rangle (^\circ) \Delta r=1.0 \text{ \AA}$ $\Delta r=\infty$					
	内		消		旋	
<i>tt</i>	8	8	8	8	8	8
<i>tg</i>	0	116	0	116	0	116
<i>gg</i>	103	103	103	103	103	103
<i>tg'</i>	9	-110	9	-110	9	-110
<i>gg'</i>	110	-122	110	-122	110	-122
<i>g'g'</i>	-109	-109	-109	-109	-109	-109
		外	消		旋	
<i>tt</i>	1	1	1	1	1	1
<i>tg</i>	13	110	13	110	13	110
<i>gg'</i>	116	116	116	116	116	116
<i>tg'</i>	6	-119	6	-119	6	-119
<i>gg'</i>	102	-107	102	-107	102	-107
<i>g'g'</i>	-117	-117	-117	-117	-117	-117

表 4 势能面的构型平均(300K)

截断处理 $\Delta r(\text{\AA})$	构象态	配合函数 Z	平均构象能 $\langle E \rangle (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	构象区前因子 α	
0.0	内消旋 <i>tt</i>	0.411	2.42	1.09	
	<i>tg</i>	0.440	2.13	1.03	
	<i>gg</i>	0.013	11.95	1.58	
	<i>tg'</i>	0.026	9.40	1.15	
	<i>gg'</i>	0.007	12.62	1.12	
	<i>g'g'</i>	0.001	20.90	0.75	
	外消旋 <i>tt</i>	1.000	0.00	1.00	
	<i>tg</i>	0.096	6.44	1.28	
	<i>gg</i>	0.180	4.85	1.03	
	<i>tg'</i>	0.036	8.36	1.02	
	<i>gg'</i>	0.003	15.09	1.42	
	<i>g'g'</i>	0.001	20.06	0.75	
	1.0	内消旋 <i>tt</i>	0.453	2.17	1.09
		<i>tg</i>	0.354	2.63	1.03
		<i>gg</i>	0.010	12.71	1.57
<i>tg'</i>		0.029	9.20	1.15	
<i>gg'</i>		0.007	12.58	1.12	
<i>g'g'</i>		0.001	19.94	0.88	
外消旋 <i>tt</i>		1.000	0.00	1.00	
<i>tg</i>		0.082	6.86	1.28	
<i>gg</i>		0.135	5.06	1.03	
<i>tg'</i>		0.046	7.69	1.02	
<i>gg'</i>		0.003	15.34	1.42	
<i>g'g'</i>		0.001	19.06	0.80	
∞		内消旋 <i>tt</i>	0.460	2.13	1.09
		<i>tg</i>	0.294	3.14	1.03
		<i>gg</i>	0.007	13.58	1.56
	<i>tg'</i>	0.031	9.03	1.15	
	<i>gg'</i>	0.008	12.33	1.12	
	<i>g'g'</i>	0.001	18.77	1.01	
	外消旋 <i>tt</i>	1.000	0.00	1.00	
	<i>tg</i>	0.065	7.44	1.28	
	<i>gg</i>	0.099	5.85	1.03	
	<i>tg'</i>	0.061	7.02	1.02	
	<i>gg'</i>	0.003	15.30	1.42	
	<i>g'g'</i>	0.001	18.02	0.85	

* 各构象区相对于外消旋 *tt* 构象处理

表5 统计权重矩阵中的能量因子和指数前因子

截断处理 $\Delta r(\text{\AA})$	能 量 因 子 (kJ·mol ⁻¹)				
	E_η	E_τ	E_ω	$E_{\omega'}$	$E_{\omega''}$
0.0	-2.34	3.43	7.32	4.39	2.68
1.0	-2.68	2.68	7.36	4.26	2.22
∞	-3.01	1.67	7.52	4.39	2.17
	指 数 前 因 子				
	η_0	τ_0	ω_0	ω'_0	ω''_0
0.0	0.99	0.82	1.46	1.16	1.02
1.0	0.99	0.83	1.46	1.16	1.03
∞	0.99	0.84	1.46	1.16	1.04

然构象能的相对值也随着截断处理产生了一些差别,可是从拓扑学角度来看,情况却是相似的,这些差别没有带来本质的影响.表2给出了势能面上各构象区能量最低点所代表的链构象中的主链内旋转角 ϕ 和侧基旋转角 χ .由这些数据不难得出结论.在 t 、 g 构象态,乙烯基平面基团只有 $\pm 10^\circ$ 范围的微小转动.而 g' 构象态,乙烯基的转动几乎超过了 -40° 到 $+50^\circ$ 的范围,它反映在 g' 态下,乙烯基与主链亚甲基以及乙烯基之间产生了强烈的排斥作用.由于 g' 态出现的几率远低于 t 态和 g 态,前报关于乙烯基平面基团不随构象变化而转动的假设是较为合理的.

表3列举了不同截断处理条件下各构象区的平均内旋转角.表4则是各构象区的配分函数 Z ,平均构象能 E 和 Boltzman 量的指数前因子 α .由这些数据看出,不同截断处理条件对平均内旋转角,也就是对表征1,2-聚丁二烯链分子构象特征的构象态影响很小.但是对配分函数、平均构象能和指数前因子的影响却相当显著.用前文的三阶矩阵来表征1,2-聚丁二烯链分子的构象特征,可以得到统计权重矩阵中各统计权重因子,如表5所示.这就是一级相互作用能 E_η 和 E_τ ,二级相互作用能 E_ω 、 $E_{\omega'}$ 和 $E_{\omega''}$,以及与它们一一对应的指数前因子 η_0 、 τ_0 、 ω_0 、 ω'_0 和 ω''_0 .由表5更加清楚地看到,截断处理有规律地影响到各项能量因子,而对指数前因子的影响甚微.特别需要指出的是1,2-聚丁二烯的一级相互作用能 E_η 表现为负值.这与聚苯乙烯^[3]、聚丙烯酸甲酯^[4]的情况相似,而与聚丙烯^[5]相反.后者在 Suter-Flory 五态模型中,是一个小小的正值.而前报中1,2-聚丁二烯的 E_η 远大于聚丙烯的 E_η .

图3是各项能量的温度关系图.其中 E_η 几乎不随温度的升高而改变, E_ω 随温度的升高有较大幅度的减少, $E_{\omega'}$ 和 E_τ 的下降趋势差不多,其次是 $E_{\omega''}$.

1,2-聚丁二烯链分子的特征比 特征比 O_∞ 是表征聚合物柔性链分子的重要物理量,是聚合物的构象依赖性能之一. Markoyitz^[6]曾经按自由旋转链模型来研究聚丁二烯链分子的分子尺寸,但没有对1,2-单元的构型 d 或 l 作任何区分.薄淑琴^[7]研究了乙烯基聚丁二烯的溶液性质,提供了无规1,2-聚丁二烯特征比的实验数据.

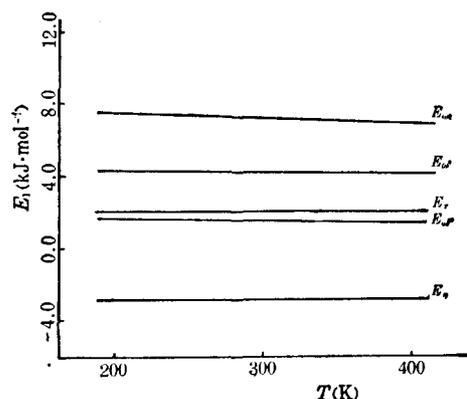


图3 能量因子的温度关系

在前面构象分析的基础上,应用生成矩阵方法^[8]计算聚合物的特征比 C_∞ .

$$C_\infty = A^{-1} S_0 \left(\prod_{k=1}^{x-1} S_k^t S_k'' \right) S_x \quad (1)$$

其中, $A = 400 l^2 Z$, $x = 200$. l 是主链中碳-碳单键键长, Z 是配分函数. 式(1)意味着链分子由 200 个结构单元组成, 主链含 400 个化学键. 理论分析表明^[9], 这样的长链分子的特征比早已趋近一个常数. 它由该聚合物的物理化学性质决定, 不再受链长的影响.

图 4 是全同 1, 2-聚丁二烯链分子的特征比与能量 E_η 和 $E_{\omega''}$ 的关系. 在图中选取能量 E 为自变量, $E = E_\eta + E_{\omega''}$. 为了考查全同 1, 2-聚丁二烯特征比的变化规律, E 的变化扩展到了较大的范围. 曲线拟合表明, 图 4 中 1, 2-聚丁二烯全同链的特征比随能量 E 的改变, 近似遵循三次函数的规律. 当能量 E 很低为负值时, 五条曲线汇集在一起. 然后随着能量 E 的增加分散开来, 首先经过一个极大值, 再经过一个极小值, 然后缓慢增加. 五条曲线的极小值, 差不多都出现在能量 E 为零的位置, 也就是能量 E_η 和 $E_{\omega''}$ 彼此相消的地方. 应该指出, 在极小值附近, 聚合物的特征比是一个具有明确物理意义的区域. 无论对聚苯乙烯^[3], 聚丙烯酸甲酯^[4], 还是 1, 2-聚丁二烯, 由实验所确认的能量 E_η 和 $E_{\omega''}$ 都正好落在这个区间里.

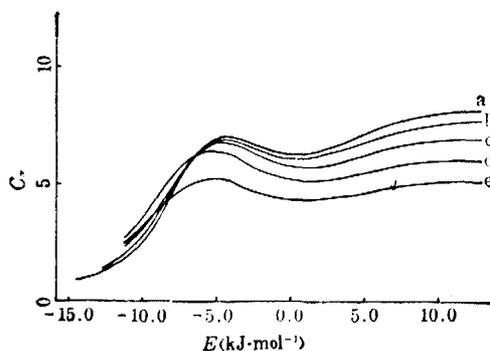


图 4 全同 1, 2-聚丁二烯特性比与 $E(E_\eta + E_{\omega''})$ 的关系
 E_η : a—-3.34; b—-1.67; c—0.0;
 d—1.67; e—3.34

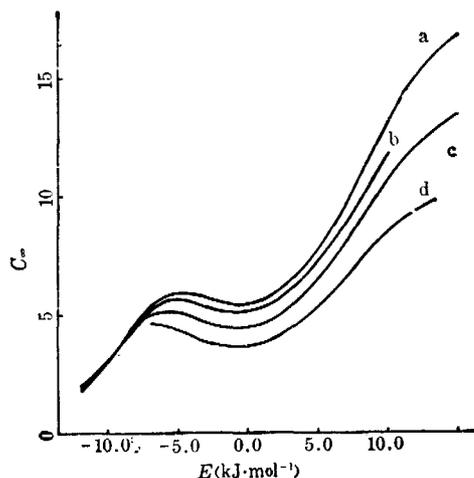


图 5 全同 1, 2-聚丁二烯特性比 C_∞ 与 $E(E_\eta + E_{\omega''})$ 的关系
 $E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: a—-1.67; b—0.0;
 c—1.67; d—3.34

图 5 是用前报结果计算得到的全同 1, 2-聚丁二烯特征比和 E 的关系图^[2]. 与图 4 比较, 除相似处外, 有一重要区别, 前者各线经过极小值后, 随着能量 E 的增加, 特征比大幅度上升. 这表示, 由于 $E_{\omega''}$ 的增加链分子更加僵直. Natta、Corradini 等^[10]曾经用 X 衍射方法研究全同 1, 2-聚丁二烯的结晶结构, 发现该聚合物属于三方晶系的 3_1 螺旋结构. 相比之下, 本文结果更接近于该聚合物的实际情况. 应该指出, 全同 1, 2-聚丁二烯链分子特征比的能量关系曲线不仅代表了聚合物自身的特点, 同时也反映了聚烯烃全同链的共同特征^[11].

间同 1, 2-聚丁二烯的特征比与能量 E_η 或 $E_{\omega''}$ 的关系分别见图 6 和图 7. 两图曲线 1 代表本文结果, 曲线 2 表示前报结果. 图 6 曲折起伏的曲线 2 反映了分子体系相互作用的复杂情况, 而曲线 1 则舒展得多. 图 7 曲线 1 代表链分子比较舒展, 曲线 2 表示链分子较为卷曲收缩. Natta 和 Corradini 的研究结果表明^[10], 间同 1, 2-聚丁二烯的链构象是扭曲的反式平面结构. 显然, 图 6 和图 7 的曲线 1 表示的结果更符合该聚合物的实际情况.

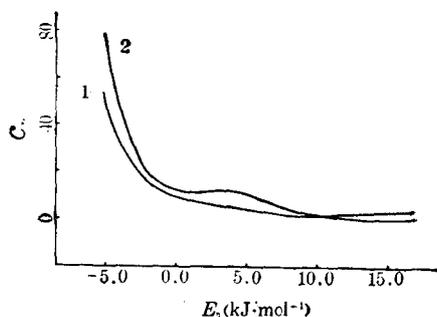


图6 间同1, 2-聚丁二烯特性比与 E_n 的关系
 E_n (kJ·mol⁻¹): 1—2.10; 2—10.0

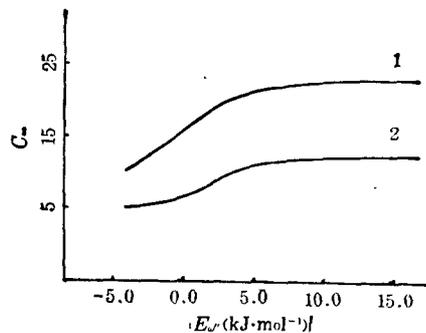


图7 间同1, 2-聚丁二烯特性比与 E_n' 的关系
 E_n' (4.18 kJ·mol⁻¹): 1—2.34; 2—1.67

表6 1, 2-聚丁二烯全同链、间同链和无规链的特征比计算值

截断处理 Δr (Å)	全同链	间同链	无规链 f_r		
			0.30	0.40	0.50
0.0	5.99	19.43	7.97	9.03	9.95
1.0	6.10	20.02	8.48	9.66	10.66
∞	6.30	20.51	8.84	10.07	11.10

我们应用 Monte Carlo 方法对无规 1, 2-聚丁二烯链分子的特征比进行了计算。Monte Carlo 链的间同分数 f_r 分别取 0.3、0.4 和 0.5, 每组数据分别取自五条 Monte Carlo 链的平均值。所得结果与相应的全同链、间同链的特征比一起列入表 6 中。薄淑琴曾经测定了无规 1, 2-聚丁二烯的特征比。该聚合物系丁二烯经钼催化体系催化聚合而成。其 1, 2-单元的含量为 93%, 间同分数 f_r 是 0.41, 特征比为 8.98 ± 0.31 。这个结果与本文的计算十分接近。

本工作得到意大利国家研究委员会(CNR)的资助。D. R. Ferro 博士为作者提供了富有启发性的指数和各种有益的帮助。谨致衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Allinger, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8127.
- [2] 周子南, 冯之榴, 化学学报, 待发表.
- [3] Yoon, D. Y.; Sundararajan, P. R.; Flory, P. J., *Macromolecules*, **1975**, *8*, 776.
- [4] Yoon, D. Y.; Suter, U. W.; Sundararajan, P. R.; Flory, P. J., *Macromolecules*, **1975**, *8*, 784.
- [5] Suter, U. W.; Flory, P. J., *Macromolecules*, **1975**, *8*, 765
- [6] Markovitz, H., *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 868.
- [7] 薄淑琴, 硕士研究生论文, 中国科学院长春应用化学研究所, **1981**.
- [8] Flory, P. J.; Sundararajan, P. R.; DeBolt, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5015.
- [9] Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York, **1969**.
- [10] Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W., *Atti accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci., fis., mat. e nat.*, **1957**, *23*, 363.
- [11] 周子南, 李承茂, 未发表工作.
- [12] Natta, G.; Corradini, P., *J. Polym. Sci.*, **1956**, *20*, 251.

Study on the Chain Conformation of Polymers

II. Conformational Characteristics of 1, 2-Polybutadiene and its Characteristic Ratio

Zhou Zi-Nan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

In order to improve the previous work about conformational analysis of 1, 2-polybutadiene in which bond length, bond angle and torsion angle of side group were fixed, Allinger's MM2 program (Molecular Mechanics Force Field program) is applied to this work. Besides, MX program modified by Ferro is used in truncation. The new contours of 1, 2-polybutadiene don't look more precipitous in comparison with previous results. The first-order statistical weight parameters are given by $\eta = 1.0 \exp(-E_\eta/RT)$ and $\tau = 0.8 \exp(-3340/RT)$, respectively. Similarly, the second-order statistical weight parameters are $\omega = 1.4 \exp(-7920/RT)$, $\omega' = 1.1 \exp(-4390/RT)$ and $\omega'' = 1.0 \exp(-E_{\omega''}/RT)$, respectively. The effect of temperature on the various energy terms are discussed.

The statistical weight parameters are checked by calculating characteristic ratio C_∞ of the polymer. The effect of the E_η and $E_{\omega''}$ on C_∞ of isotactic 1, 2-polybutadiene has been explored in detail. It is worthwhile to point out that there is an approximate cubic function relation between C_∞ of isotactic 1, 2-polybutadiene and energy $E(E_\eta + E_{\omega''})$. At the minimum of the C_∞ curve, energy E approaches zero, that is, energies E_η and $E_{\omega''}$ counterbalance each other. The same is true in isotactic species of vinyl polymers such as polystyrene, polymethyl acrylate and so on. The C_∞ of atactic 1, 2-polybutadiene has been calculated by Monte Carlo method. It is in good agreement with the observed results.