

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИМЕР КАК СМЕСЬ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 6 IV 1951)

В зависимости от природы вещества внутреннее вращение вокруг звеньев полимерной цепочки обладает той или иной свободой вращения. Кун ⁽¹⁾ считал внутреннее вращение совершенно свободным; С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель ⁽²⁾, напротив, заторможенным настолько сильно, что в цепочке оказываются возможными лишь крутильные колебания около положений равновесия звеньев (транс-конфигурация). Общий случай произвольного тормозящего потенциала рассматривался в ряде работ и был подробно исследован нами совместно с О. Б. Птицыным ⁽³⁾.

В широкой области значений N и η применима следующая формула для среднего квадратичного расстояния между концами цепочки

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}. \quad (1)$$

Здесь N — число звеньев цепочки, l — их длина, $\pi - \alpha$ — валентный угол, η — средний косинус угла внутреннего вращения:

$$\eta = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-V(\varphi)/kT} \cos \varphi d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-V(\varphi)/kT} d\varphi}; \quad (2)$$

вычисление η требует знания $V(\varphi)$ — потенциальной кривой внутреннего вращения.

Мы полагаем, что в действительности непрерывного вращения в полимерной цепочке нет. Полимерная цепочка должна рассматриваться как равновесная смесь поворотных изомеров. Каждая связь может иметь лишь определенные положения равновесия с дискретными значениями φ_i . Около этих положений равновесия происходят лишь крутильные колебания. Различные положения равновесия обязательно энергетически неэквивалентны, так как максимальная симметрия элемента полимерной цепочки C_1 или C_2 . Иными словами, имеет место поворотная изомерия (ср. ⁽⁴⁾). Например, выделив одну связь C — C в молекуле полиэтилена, мы напишем формулу полиэтилена в виде



Здесь $n + m + 3 = N$.

Очевидно, что совершенно аналогично случаю простейшего углеводорода, в котором возможна поворотная изомерия, — n -бутана ⁽⁵⁾



в полиэтилене по отношению к каждой связи возможны три поворотных изомера, изображенных на рис. 1. Изомер t — транс-изомер — более устойчив, два изогнутых изомера d и l энергетически эквивалентны и менее устойчивы. Их внутренняя энергия на величину ΔE превышает энергию транс-изомера. То же имеет место в случаях полиизобутилена и политетрафторэтилена. В случаях полистирола, поливинилацетата и т. д. число энергетически неэквивалентных изомеров равно трем; в каучуке, полибутадиене, полихлоропрене находим два или три изомера, в зависимости от того, о какой связи идет речь. Максимальное число поворотных изомеров, равное шести, получается в случае звеньев, содержащих два асимметрических атома углерода — в полипептидных цепях, в полимере 1,2-дихлорэтилена и т. д. Излагаемые положения обосновываются всей совокупностью данных, относящихся к поворотной изомерии низкомолекулярных соединений (⁴⁻⁶).

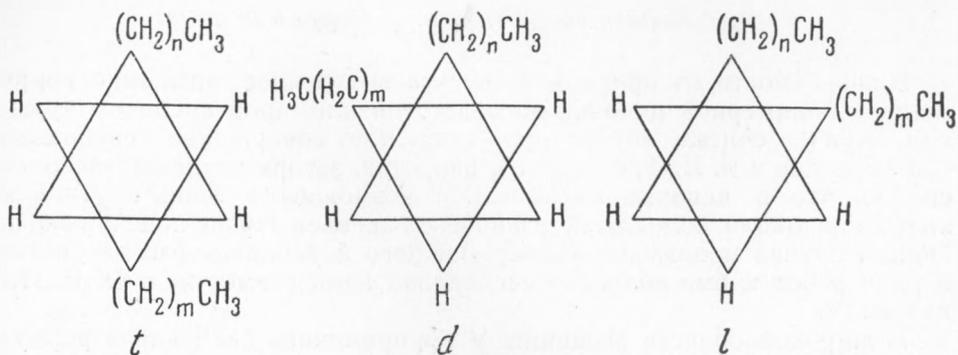


Рис. 1

В общем случае полимер характеризуется n значениями положений равновесия φ_i с относительными энергиями ΔE_i .

Очевидно, что вместо формулы (2) мы можем в первом приближении воспользоваться для расчета η формулой

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (3)$$

Здесь g_i — статистический вес i -го поворотного изомера

$$g_i = e^{-\Delta E_i / kT}. \quad (4)$$

Следовательно, фактор в формуле (1)

$$\frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i (1 + \cos \varphi_i)}{\sum_{i=1}^n g_i (1 - \cos \varphi_i)}. \quad (5)$$

В частном случае полиэтилена или полиизобутилена имеем для t -изомера $g_1 = 1$, $\varphi_1 = 0^\circ$; для d - и l -изомеров $g_2 = g_3 = e^{-\Delta E/kT}$, $\varphi_2 \cong 120^\circ$, $\varphi_3 \cong 240^\circ$. Следовательно,

$$\frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{2 + e^{-\Delta E/kT}}{3e^{-\Delta E/kT}}. \quad (5')$$

Если бы поворотной изомерии не было, все g_i были бы одинаковы — это случай периодического потенциала.

Например, для этана

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\varphi); \quad (6)$$

при этом получаем

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \frac{2\pi}{n} i = 0. \quad (7)$$

Несмотря на наличие сколь угодно большого тормозящего потенциала V_0 , значение η совпадает с отвечающим свободному вращению. Мы видим, что различия в значениях η определяются отнюдь не тормозящими потенциалами, но различиями в значениях ΔE_i энергий поворотных изомеров. Чем меньше эти величины, тем более гибкой является цепочка.

С этой точки зрения становятся понятными свойства ряда полимеров. До сих пор было принято связывать гибкость цепочек с тормозящими потенциалами (см., например, (7)). Гибкость цепей каучука и его аналогов объяснялась относительно малым значением тормозящего потенциала для вращения вокруг связи С—С, соседней с двойной связью С=С. Однако этому объяснению противоречит факт большой гибкости цепочки полиизобутилена. Известно, что V_0 в этане (аналог полиэтилена) 2750 кал/моль, а в неопентане (аналог полиизобутилена) 4730 кал/моль. Следовательно, полиизобутилен должен быть менее гибок. Предлагаемая нами «поворотно-изомерная» теория объясняет этот парадокс. В самом деле, заменив на рисунке два водорода в одном из треугольников метильными группами, мы убедимся, что изомеры t , d и l почти тождественны — величина ΔE должна быть очень малой. Это легко подтвердить расчетом. Подобными же соображениями объясняется большая гибкость цепочки полифенилэтила, чем полистирола, и т. д.

При растяжении цепочки внешним напряжением значения φ_i и ΔE_i , а следовательно, и η остаются практически неизменными. Внешняя сила не меняет энергии смеси поворотных изомеров. Однако при постоянных значениях g_i и φ_i цепочка может иметь различные конфигурации с различными значениями \bar{r}^2 , в зависимости от последовательности расположения поворотов. Например, цепочки (ср. рис. 1)

... $d t l$... и ... $d t d$...

энергетически эквивалентны, но характеризуются разными \bar{r}^2 . Математически это выражается некоммутативностью матриц A_k , приведенных в работе (3). Растяжение цепочки означает переход от более вероятного распределения поворотов к менее вероятному. Энергия при этом остается неизменной, но убывает энтропия. Для перехода от одного распределения к другому звенья должны преодолеть целый ряд потенциальных барьеров, высотами которых до некоторой степени определяются релаксационные процессы — кинетика, но не термодинамика. Несмотря на то, что величины барьеров в полимерах те же, что в мономерах, времена релаксации внутреннего вращения в полимерах должны быть значительно выше, чем у низкомолекулярных соединений, так как при „проворачивании“ внутренних звеньев полимера без деформации валентных углов нужно повернуть длинные цепи с большими моментами инерции.

Для расчета длины полимерной цепочки, рассматриваемой как смесь поворотных изомеров, можно пользоваться формулой (1), выведенной независимо от предположения о поворотной изомерии в работе (3). К тому же результату должен привести прямой расчет функции распределения, сводящийся к рассмотрению стохастической проблемы «среднего пути» по связям в решетке алмаза при различной вероятности движения в разных направлениях. Этот расчет может быть выполнен на основе метода Маркова (8).

Очевидно, что для изучения полимерных цепей особенное значение имеет экспериментальное определение величин ΔE в соответствующих низкомолекулярных соединениях, в частности, средствами оптики и спектроскопии (6). При этом следует иметь в виду, что значения ΔE являются не столько свойством отдельной молекулы, сколько свойством среды в целом. Изучение изменений ΔE под влиянием межмолекулярного взаимодействия в низкомолекулярных соединениях необходимо для понимания свойств полимеров в растворах и в массе. Прямое исследование поворотной изомерии в полимере может быть осуществлено при помощи колебательных спектров полимера, полученных при разных температурах.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kuhn, Koll. Zs., **68**, 2 (1934). ² С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 1094 (1939). ³ М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН, **78**, № 4 (1951). ⁴ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и А. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, гл. 28, 1949. ⁵ М. В. Волькенштейн, ДАН, **49**, 111 (1945). ⁶ М. В. Волькенштейн, Изв. АН, сер. физ., **14**, 466 (1950). ⁷ С. Випп, Proc. Roy. Soc., A, **180**, 67, 82 (1942). ⁸ С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, § 3, 1947.