

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и О. Б. ПТИЦЫН

**ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ \***

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 28 VII 1952)

1°. Предложенная одним из нас теория, согласно которой молекула линейного полимера в состоянии термодинамического равновесия может рассматриваться как равновесная смесь поворотных изомеров (1), дает возможность объяснить свойства изолированных молекул полимеров (2). В настоящей работе поворотной-изомерная теория применена к термодинамике плавления кристаллических полимеров.

Считая полимерную цепочку, состоящую из  $N$  звеньев, смесью поворотных изомеров с различными свободными энергиями  $F_i$ , имеем следующее выражение для статистической суммы смеси:

$$Z = N! \prod_i \frac{z_i^{N_i}}{N_i!}, \quad (1)$$

где  $N_i$  — число звеньев с энергией  $F_i$ ,  $z_i = e^{-F_i/kT}$ .

Свободная энергия смеси — полимерной цепочки — равна

$$F = -kT \ln Z, \quad (2)$$

и при больших  $N$  и  $N_i$

$$F = NkT \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{z_i}, \quad (3)$$

где  $v_i N = N_i$ .

Энтродия цепочки

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v, N_i} = -Nk \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{z_i} + NkT \sum_i v_i \frac{d \ln z_i}{dT}. \quad (4)$$

В состоянии термодинамического равновесия

$$v_i^{(0)} = \frac{z_i}{\sum_k z_k}, \quad (5)$$

$$F^{(0)} = -NkT \ln \left( \sum_k z_k \right), \quad (3')$$

\* Доложено на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 29 V 1952 г.

$$S^{(0)} = Nk \left\{ \ln \left( \sum_k z_k \right) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \sum_k z_k \right) \right\}. \quad (4')$$

Внутренняя энергия цепочки

$$U = F + TS$$

и в состоянии термодинамического равновесия

$$U^{(0)} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \sum_k z_k \right) = N \frac{\sum_k z_k U_k}{\sum_k z_k} = N\bar{U}; \quad (6)$$

$\bar{U}$  — внутренняя энергия, усредненная по всем поворотным изомерам. 2°. Из рентгено- и электронографических данных следует, что кристаллическому состоянию полимера отвечают наиболее вытянутые транс-конфигурации цепочек (3). В этом состоянии имеем следующие значения термодинамических функций:

$$F_{\text{тр}} = NF_1, \quad S_{\text{тр}} = NS_1, \quad U_{\text{тр}} = NU_1, \quad (7)$$

где индекс 1 относится к единственному теперь транс-изомеру. Переход из кристаллического в аморфное состояние сопровождается следующими изменениями  $F$ ,  $S$  и  $U$ :

$$\Delta F = F^{(0)} - F_{\text{тр}} = -NkT \ln \left( \sum_k x_k \right), \quad (8)$$

$$\Delta S = Nk \left\{ \ln \left( \sum_k x_k \right) + \frac{\Delta U}{kT} \right\}, \quad (9)$$

$$\Delta U = N\bar{\Delta U}, \quad (10)$$

где

$$x_k = \frac{z_k}{z_1} = e^{-\frac{F_k - F_1}{kT}} = e^{-\frac{\Delta F_k}{kT}} \cong e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}}. \quad (11)$$

В точке плавления справедливо соотношение

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta Q}{\Delta S'} = \frac{\Delta U + p\Delta V + \Delta E}{\Delta S + \Delta \Sigma}, \quad (12)$$

где  $p$  — давление,  $\Delta V$  — изменение объема,  $\Delta E$  — изменение энергии межмолекулярного взаимодействия,  $\Delta S$  — изменение внутренней энтропии цепей,  $\Delta \Sigma$  — изменение межмолекулярной энтропии. Величиной  $p\Delta V$  можно пренебречь. Мы пренебрегаем также величиной  $\Delta \Sigma$  по сравнению с  $\Delta S$ , исходя из следующих соображений. Полимеры плавятся при температурах, гораздо более низких, чем те, которых можно было бы ожидать, исходя из зависимости  $T_{\text{пл}}$  от  $N$  для низкомолекулярных парафинов. Эти последние вещества состоят из жестких молекул, для них, следовательно,  $\Delta S = 0$ . У полимеров  $\Delta S$ , напротив, велико. Для жестких цепочек имеем  $T_{\text{пл}}^* = \frac{\Delta E}{\Delta \Sigma}$ , для гибких цепочек

$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta E + \Delta U}{\Delta S + \Delta \Sigma}$ . При одном и том же значении  $N$   $T_{\text{пл}} \ll T_{\text{пл}}^*$ .

Отсюда  $\Delta U \Sigma \ll \Delta E \Delta S$  и  $\Delta \Sigma \ll \frac{\Delta E}{\Delta U} \Delta S$ .

Так как порядок величин  $\Delta E$  и  $\Delta U$  один и тот же, то  $\Delta \Sigma \ll \Delta S$ . Подставляя в (12) выражения (9) и (10), получаем

$$kT_{\text{пл}} \ln \left( \sum_k x_k \right) = \Delta \epsilon, \quad (13)$$

где  $N\Delta \epsilon = \Delta E$ .

3°. Исходя из известных потенциальных барьеров внутреннего вращения в низкомолекулярных соединениях, мы определили разности энергий поворотных изомеров для некоторых полимеров (см. табл. 1).

Таблица 1\*

Полимер	Связь	Поворотн. изомеры	$\Delta U$ , кал/моль
Полиэтилен	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$	$\Delta U_{120^\circ} = \Delta U_{240^\circ} = 800$
Полиизобутилен	$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$	$\Delta U_{120^\circ} = \Delta U_{240^\circ} = 180$
Цис-поли-изопрен (1,4) (натуральн. каучук)	$\text{CH}=\text{CH}$	$180^\circ$	( $\infty$ )
	$\text{CH}-\text{CH}_2$	$30^\circ, 90^\circ, 270^\circ, 330^\circ$	$\Delta U_{90^\circ} = \Delta U_{270^\circ} = 150$ $\Delta U_{330^\circ} = 0$
	$\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	$30^\circ, 90^\circ, 270^\circ, 330^\circ$	$\Delta U_{90^\circ} = \Delta U_{270^\circ} = 210$ $\Delta U_{330^\circ} = 0$
	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$	$\Delta U_{120^\circ} = \Delta U_{240^\circ} = 900$

\* Жирным шрифтом выделены значения углов, отвечающих наиболее устойчивому изомеру.

Рассмотрим плавление кристалла нерастянутого натурального каучука. Каучук плавится в интервале от  $-45^\circ$  до  $+15^\circ$  (4). Воспользовавшись приведенными значениями  $\Delta U$  для различных связей, получаем из (13), что этому интервалу температур плавления отвечает интервал значений  $\Delta \epsilon$  от 1200 до 1700 кал/моль изопреновых ед.

Г. Марк (5) приводит для каучука значение энергии междолекулярного взаимодействия  $1300 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot 5 \text{ \AA} \text{ длины цепочки}}$ . Это значение получено из совершенно независимых соображений. Так как длина изопреновой единицы примерно 5 Å, полученное нами значение  $\Delta \epsilon$  совпадает с указанным Марком. Теплота плавления каучука  $\Delta Q = \Delta \epsilon + \Delta U$  оказывается лежащей в интервале 1500—2000 кал/моль изопр. ед. Экспериментальное значение, оцененное Парксом (6) на основе опытов по плавлению частично закристаллизованного каучука (7), составляет 1200 кал/моль изопр. ед.

Считая, что для полиэтилена и полиизобутилена  $\Delta \epsilon$  те же, что и для каучука (ср. (5)), и воспользовавшись данными табл. 1, получаем для этих полимеров следующие значения  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta Q$  (см табл. 2).

4°. Таким образом, мы считаем механизм плавления кристаллического полимера непосредственно связанным с гибкостью цепочки (ср. (3)). Полимеры плавятся при сравнительно низких температурах вследствие значительного возрастания энтропии при переходе к аморфному состоянию благодаря возникновению смеси поворотных изомеров. Чем более гибкой является цепочка, т. е. чем меньше разности энергий поворотных изомеров  $\Delta U$ , тем больше свернутых поворотных изомеров в смеси и тем ниже температура плавления полимера. Согласно поворотной-изомерной теории  $T_{\text{пл}}$  не зависит от степени полимеризации  $N$ , если последняя достаточно высока.

При стекловании полимера возникает термодинамически неравновесное состояние, в котором сохраняется состав смеси поворотных изомеров, отвечающий  $T_{ст}$ . Изменение состава смеси при  $T < T_{ст}$  невозможно, так как звенья не обладают достаточной тепловой энергией для перехода через потенциальные барьеры внутреннего вращения. Ясно, что процесс стеклования имеет кинетический характер (ср. (9)).

Т а б л и ц а 2

Полимер	$T_{пл}$ в °		$\Delta Q$ кал/моль связей	
	вычисл.	эксп.	вычисл.	эксп.
Полиэтилен . . . . .	+50 — +110	+60 — +120 (4)	600—760	800 (8)
Полиизобутилен . .	—90 — —40	не кристаллиз. $T_{пл} < T_{ст} = -70^\circ$	400—500	—
Натуральн. каучук .	—	—45 — +15 (4)	400—500	300 (7)

Растяжение полимера осуществляется, согласно поворотно-изомерной теории, тремя этапами. На первом этапе происходит изоэнергетическое растяжение без изменения состава смеси поворотных изомеров. При этом осуществляется только перераспределение поворотных изомеров по цепочке, сопровождаемое увеличением длины цепочки и уменьшением ее энтропии. Первый этап заканчивается, когда цепочка достигает максимальной при данном составе смеси длины. На втором этапе (очень большие растяжения) происходит переход свернутых изомеров в транс-изомеры. Этот переход должен сопровождаться выделением энергии. Однако дальнейшее уменьшение энтропии значительно перекрывает этот выигрыш энергии. Модуль упругости полимера на втором этапе поэтому заметно возрастает. Наконец, третий этап растяжения, начинающийся после того, как цепочка приняла транс-конфигурацию, осуществляется за счет деформации валентных углов и удлинения валентных связей.

Разность энтропии растянутой цепочки полимера (на первом и, тем более, на втором этапе) и транс-цепочки меньше, чем разности энтропий нерастянутой цепочки и транс-цепочки. Поэтому температура плавления кристалла должна возрастать с увеличением степени растяжения. Это возрастание, равно как и увеличение модуля упругости, может быть вычислено на основе поворотно-изомерной теории. Проведенные нами расчеты для двухмерной модели дали разумные количественные результаты. Мы видим, что поворотно-изомерная теория позволяет непосредственно связать физические свойства полимеров с их химическим строением.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
14 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. В. Волькенштейн, ДАН, 78, 879 (1952); ЖФХ, 26, № 8 (1952).
- 2 М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, 86, № 3 (1952). 3 К. В. Бунин, Химия больших молекул, 2, 137, 1948. 4 Л. А. Вуд, там же, стр. 116.
- 5 Г. Марк, Высокомолекулярные соединения, 3, 41 (1945). 6 G. Parks, J. Chem. Phys., 4, 459 (1936). 7 N. Bekkedahl, H. Matheson, J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 503 (1935). 8 G. Parks, H. Huffman, Ind. Eng. Chem., 23, 1138 (1931).
- 9 П. П. Кобекко, Аморфные вещества, изд. АН СССР, 1952, гл. 8.