

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

XVI. СРЕДНЯЯ ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ИЗОТАКТИЧЕСКИХ
ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. М. Бирштейн

Введение

Теория средней оптической анизотропии полимерных цепей, построенная для случая свободносочлененных цепей [1], была развита затем для цепей с заторможенным вращением в приближении, когда вращения соседних звеньев [2—5] или вращения звеньев соседних мономерных единиц [6] предполагались независимыми. В реальных цепях линейных полимеров типа $(-\text{CH}_2 - \text{CR}'\text{R}'' -)_n$ (R' и (или) R'' — массивные привески) вращения в соседних мономерных единицах (конформации мономерных единиц) не являются независимыми вследствие взаимодействий между соседними метиленовыми группами, а также взаимодействий между ближайшими несоседними R-группами.

В настоящей работе изложен метод расчета оптической анизотропии таких полимеров. Он сочетает развитый Готлибом [2, 4] метод усреднения тензорных характеристик цепей с независимым вращением около отдельных связей и используемый в теории ферромагнетизма матричный метод модели Изинга (см., например, [7]), позволяющий учесть корреляцию между вращениями [8, 9]. Метод основан на поворотно-изомерной модели полимерной цепи Волькенштейна [10] и предложенном Птицыным и Шароновым [11] способе определения возможных конформаций мономерных единиц по конформации полимерной цепи в кристалле. При расчете используется валентно-оптическая схема (см., например, [12]), предполагающая аддитивность тензоров поляризуемости связей. Предполагается также, что оптическая анизотропия мономерных единиц не зависит от их конформаций; это соответствует случаю, когда привески R аксиально симметричны или когда вращение в привесках не зависит от вращения в главной цепи. Расчет доведен до численных значений для случая изотактических полимеров, кристаллизующихся в виде спирали 3_1 .

Метод расчета

Как было показано ранее [4, 6], средняя оптическая анизотропия цепи гомополимера типа $(-\text{CH}_2 - \text{CR}'\text{R}'' -)_n$ может быть записана в виде

$$\Delta A = \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \alpha_{rs} S_{rs}, \quad (1)$$

где

$$S_{rs} = S_{sr} = \frac{9}{10} \frac{1}{\bar{h}^2} \left\{ l'^2 \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \overline{(\vec{e}_z^{(l)} \vec{e}_r^{(k)}) (\vec{e}_s^{(k)} \vec{e}_z^{(m)})} - \frac{1}{3} n \bar{h}^2 \delta_{rs} \right\}. \quad (2)$$

$$S_{\text{pur}} S = 0. \quad (3)$$

Здесь $\alpha_{rs}(r, s = X, Y, Z)$ — компоненты тензора поляризуемости мономерной единицы в связанной с ней (т. е. с парой звеньев $\text{CH}_2 - \text{CR}'\text{R}''$ и $\text{CR}'\text{R}'' - \text{CH}_2$) локальной системе координат; тензор усреднен по вращению в привеске, не зависящему от вращения в главной цепи. δ_{rs} — символ Кронекера, $\vec{e}_r^{(k)}, \vec{e}_z^{(l)}$ — единичные орты соответственно k -й и l -й локальных систем координат, которые построены в соответствии со стереоизомерией мономерных единиц, причем направления осей Z_k выбраны так, что

$$\vec{l}' \sum_{k=1}^n \vec{e}_z^{(k)} = \vec{h}, \quad (4)$$

где l' — длина мономерных единиц, \vec{h} — вектор длины макромолекулы n — степень полимеризации.

Легко показать, что

$$\alpha_{xz} = \alpha_{yz} = 0. \quad (5)$$

Действительно, изменяя направление всех осей Z , мы переходим от d -изомера в правой системе координат к l -изомеру в левой, при этом α_{xz} и α_{yz} меняют знак, а так как тензоры поляризуемостей d - и l -изомеров в соответствующих системах координат должны быть одинаковы, то $\alpha_{xz} = \alpha_{yz} = 0$.

Внутренняя энергия полимерной цепи, в которой конформации соседних мономерных единиц коррелированы, представляется в виде (влиянием концов цепи пренебрегаем):

$$U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) = U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n) = \sum_{i=1}^n U(\Omega_{i-1}, \Omega_i), \quad (6)$$

где φ_i — угол внутреннего вращения i -й связи около $(i-1)$ -й, Ω_i — совокупность углов внутреннего вращения (конформация) связей i -й мономерной единицы, $N = 2n$ — число звеньев в цепи.

Обозначая тройку ортов $\vec{e}_r^{(i)}$ ($r = X, Y, Z$) в i -й системе координат столбцом, имеем для элемента суммы, входящей в уравнение (2), при $l \leq k$,

$$\frac{\langle \vec{e}_z^{(l)} \vec{e}_r^{(k)} \rangle \langle \vec{e}_s^{(k)} \vec{e}_z^{(l)} \rangle}{\sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_n} \prod_{i=1}^n g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)} = \frac{\sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_n} \prod_{i=1}^n g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) \vec{e}_z^{(l)} \sum_{i=l+1}^k S(\Omega_i) \vec{e}_r^{(i)} \vec{e}_s^{(i)} \prod_{i=k}^{l+1} \tilde{S}(\Omega_i) \vec{e}_z^{(i)}}{\sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_n} \prod_{i=1}^n g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)}, \quad (7)$$

где $S(\Omega_i)$ — матрица косинусов углов между осями $(i-1)$ -й и i -й систем координат с элементами $s_{rs}(\Omega_i) = \langle \vec{e}_r^{(i-1)} \vec{e}_s^{(i)} \rangle$, $\tilde{S}(\Omega_i)$ — транспонированная матрица, \vec{e}_r — транспонированный вектор \vec{e}_r и

$$g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) = e^{-\frac{U(\Omega_{i-1}, \Omega_i)}{RT}}. \quad (8)$$

Суммирование в (7) производится по всем поворотным изомерам мономерных единиц, причем в случае гомополимеров набор поворотных изомеров одинаков для всех мономерных единиц.

Величины $g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)$, пробегающие значения, не зависящие от i , могут рассматриваться как элементы матрицы G , порядок которой равен числу возможных конформаций f каждой из мономерных единиц. Учи-

тывая это, положив $\Omega_0 = \Omega_n$ и используя инвариантность следа произведения матриц относительно их циклической перестановки, имеем

$$\overline{(\vec{e}_z^{(l)} \vec{e}_r^{(k)})} (\vec{e}_s^{(k)} \vec{e}_z^{(l)}) = e_z \frac{\overset{\sim}{\text{Spur}} (G^{n-(k-l)} N^{(k-l)}(r, s) \rightarrow)}{\text{Spur } G^n} e_z, \quad (9)$$

где $N^{(k-l)}(r, s)$ — гиперматрица порядка f , элементы которой, индицируемые номерами поворотных изомеров, являются матрицами третьего порядка

$$\begin{aligned} & \{N^{(k-l)}(r, s)\}_{\alpha\beta} = \\ & = \left[\sum_{\Omega_{l+1}} \sum_{\Omega_{l+2}} \dots \sum_{\Omega_{k-1}} \prod_{i=l+1}^k g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) S(\Omega_i) I_{rs} \prod_{i=k}^{l+1} \widetilde{S}(\Omega_i) \right]_{\substack{\Omega_l = \Omega^{(\alpha)} \\ \Omega_k = \Omega^{(\beta)}}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $I_{rs} = (\vec{e}_r \vec{e}_s + \vec{e}_s \vec{e}_r) / 2$. Очевидно, что элементы гиперматриц $N^{(k-l)}(r, s)$ зависят от k и l только через их разность.

Приводя матрицу G к диагональному виду

$$G = U \Lambda U^{-1}, \quad (11)$$

окончательно получаем

$$\overline{(\vec{e}_z^{(l)} \vec{e}_r^{(k)})} (\vec{e}_s^{(k)} \vec{e}_z^{(l)}) \simeq \{N^{(k-l)}(r, s)\}_{11}, \quad (12)$$

где

$$N^{(k-l)}(r, s) = U^{-1} \frac{N^{(k-l)}(r, s)}{\lambda_1^{k-l}} U \quad (13)$$

— гиперматрица порядка f , элементы которой являются матрицами третьего порядка, а λ_1 — максимальное собственное число матрицы G .

Преобразуя аналогичным путем все элементы суммы уравнения (2) и учитывая, что [9]

$$\bar{h}^2 = l'^2 \left[n + 2 \tilde{e}_z \sum_{k=2}^n \sum_{m=1}^{k-1} (W^{k-m})_{11} \vec{e}_z \right], \quad (14)$$

где W — гиперматрица порядка f с элементами

$$W_{\alpha\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} \sum_{\Omega_1} \{U^{-1}\}_{\alpha\Omega_1} U_{\Omega_1\beta} S(\Omega_1), \quad (15)$$

получаем:

$$\begin{aligned} S_{rs} &= \frac{9}{10} \frac{l'^2}{\bar{h}^2} \tilde{e}_z \left\{ \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^k N^{(k-l)}(r, s) + \sum_{l=2}^n \sum_{k=1}^{l-1} M^{(l-k)}(r, s) + \right. \\ &+ 2 \sum_{k=2}^n \sum_{l=2}^k \sum_{m=1}^{l-1} W^{l-m} N^{(k-l)}(r, s) + 2 \sum_{m=2}^n \sum_{l=1}^{m-1} \sum_{k=1}^l M^{(l-k)}(r, s) W^{m-l} + \\ &\left. + 2 \sum_{l=3}^n \sum_{k=2}^{l-1} \sum_{m=1}^{k-1} W^{k-m} I_{rs} W^{l-k} - \frac{n}{3} \delta_{rs} \left[n + 2 \sum_{k=2}^n \sum_{m=1}^{k-1} W^{k-m} \right] \right\}_{11} \vec{e}_z, \end{aligned} \quad (16)$$

где $M^{(l-k)}(r, s)$ — гиперматрица порядка f , элементы которой являются

матрицами третьего порядка

$$\{M^{(l-k)}(r, s)\}_{\alpha\beta} = \sum_{\Omega_l} \sum_{\Omega_{l+1}} \dots \sum_{\Omega_k} \{U^{-1}\}_{\alpha\Omega_k} \prod_{i=l}^{k+1} \tilde{S}(\Omega_i) I_{rs} \times \\ \times \prod_{i=k+1}^l g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) S(\Omega_i) U_{\Omega_i\beta}. \quad (17)$$

Для того чтобы провести суммирование в (16), представим элементы гиперматриц $N^{(m)}$ и $M^{(m)}$ в виде комбинаций элементов некоторой матрицы, возведенной в степень m . Тогда задача сводится к суммированию двойных и тройных геометрических прогрессий от матриц. Обобщая метод рекуррентных соотношений, предложенный Готлибом [2, 4], имеем

$$\{N^{(m)}(r, s)\}_{\alpha\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \{U^{-1}\}_{\alpha\Omega_1} U_{\Omega_1\Omega_2} S(\Omega_1) \{N^{(m-1)}(r, s)\}_{\Omega_2\beta} \tilde{S}(\Omega_1). \quad (18)$$

Уравнение (18) связывает элементы столбца номера β гиперматрицы $N^{(m)}(r, s)$ с элементами того же столбца гиперматрицы $N^{(m-1)}(r, s)$. Нас интересуют лишь элементы первого столбца, входящие в (16). Компоненты матриц третьего порядка, являющиеся элементами гиперматрицы $N^{(m)}(r, s)$ связаны между собой следующими условиями:

$$\sum_t^{\infty} \vec{e}_t \{N^{(m)}(r, s)\}_{\alpha\beta} \vec{e}_t = \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} \right)^m \quad (19)$$

и

$$\vec{e}_t \{N^{(m)}(r, s)\}_{\alpha\beta} \vec{e}_{t'} = \vec{e}_{t'} \{N^{(m)}(r, s)\}_{\alpha\beta} \vec{e}_t. \quad (20)$$

Уравнение (19) имеет место вследствие ортонормированности матриц $S(\Omega)$. Таким образом, каждая матрица третьего порядка содержит 5 независимых компонент, и однородная система 9f уравнения (18), на которую наложены связи (19) и (20), может быть преобразована в неоднородную систему 5f независимых уравнений.

Запишем независимые компоненты матриц третьего порядка в виде элементов пятимерных векторов, а совокупность всех независимых компонент первого столбца гиперматрицы $N^{(m)}(r, s)$ в виде f -мерного гипервектора $\vec{N}^{(m)}(r, s)$, компоненты которого являются векторами пятого порядка. Рекуррентные уравнения (18) могут быть записаны тогда в виде

$$\vec{N}^{(m)}(r, s) = R \vec{N}^{(m-1)}(r, s) + \delta_{rs} \vec{L}, \quad (21)$$

где R — гиперматрица порядка f , а \vec{L} — f -мерный гипервектор с элементами, определяемыми уравнением (15), в котором вместо матрицы третьего порядка $S(\Omega_1)$ стоят соответственно матрица 5-го порядка $\Sigma(\Omega_1)$ и 5-мерный вектор $\vec{s}(\Omega_1)$; компоненты последних являются квадратичными функциями компонент $S(\Omega_1)$.

Подставляя в (21) уравнение, связывающее $\vec{N}^{(m-1)}(r, s)$ с $\vec{N}^{(m-2)}(r, s)$ и далее до $\vec{N}^{(0)}(r, s)$, составленного из элементов первого столбца диагональной гиперматрицы с элементами равными I_{rs} , получаем

$$\vec{N}^{(m)}(r, s) = R^m [\vec{N}^{(0)}(r, s) - \delta_{rs} \vec{Z}] + \delta_{rs} \vec{Z}, \quad (22)$$

где

$$\vec{Z} = (I - R)^{-1} \vec{L} \quad (23)$$

— гипервектор, в котором отличны от нуля и равны $1/3$ лишь компо-

ненты $(Z)_1$, соответствующие компонентам $e_i \{N\}_{11} e_i$. Это следует из ортонормированности матриц $S(\Omega)$.

Аналогичным путем вводится гипервектор $\tilde{\vec{M}}^{(m)}(r, s)$, составленный из элементов первой строки гиперматрицы $M^{(m)}(r, s)$ по тому же правилу. Рекуррентное уравнение для него имеет вид

$$\tilde{\vec{M}}^{(m)}(r, s) = [\tilde{\vec{M}}^{(0)}(r, s) - \delta_{rs} \tilde{\vec{Z}}] R'^m + \delta_{rs} \tilde{\vec{Z}}, \quad (24)$$

где элемент гиперматрицы R' определяется уравнением (15), в котором вместо матрицы $S(\Omega_1)$ стоит $\tilde{\Sigma}'(\Omega_1)$, получаемая путем транспонирования матрицы $\Sigma(\Omega_1)$ и замены всех $s_{uv}(\Omega_1)$ на $s_{vu}(\Omega_1) \cdot \tilde{M}^{(0)}(r, s) = \tilde{N}^{(0)}(r, s)$.

Учитывая линейную связь между элементами матриц $M^{(m)}(r, s)$ и $N^{(m)}(r, s)$ и соответствующих векторов, подставляем уравнения (22) и (24) в (16) и производим суммирование двойных и тройных геометрических прогрессий, знаменателями которых являются матрицы W , R и R' . При этом мы ограничиваемся членами порядка n^2 и n , пренебрегая членами, не содержащими n , а также членами, содержащими матрицы W^n , R^n и R'^n , элементы которых пренебрежимо малы*. Последнее следует из физического смысла элементов матриц W , $N(r, s)$ и $M(r, s)$ (см., например, уравнение (12)). Получаем:

$$\begin{aligned} S_{rs} = & \frac{9}{10} \frac{n l'^2}{h^2} \tilde{e}_z \left\{ [-I + 2(I - W)^{-1}] / (I - R)^{-1} \tilde{N}'(r, s) / + \right. \\ & + / \tilde{N}'(r, s) (I - R')^{-1} / [-I + 2(I - W)^{-1}] - / \tilde{N}'(r, s) / + \\ & \left. + 2W(I - W)^{-1} I_{rs} W (I - W)^{-1} - \frac{2}{3} \delta_{rs} W^2 (I - W)^{-2} \right\}_{11} \tilde{e}_z, \end{aligned} \quad (25)$$

где

$$\tilde{N}'(r, s) = \tilde{N}^{(0)}(r, s) - \delta_{rs} \tilde{Z}. \quad (26)$$

I — единичная матрица, а косые скобки означают операцию перехода от векторов \tilde{M} и \tilde{N} к соответствующим матрицам.

Дальнейший расчет сводится к определению элементов гиперматриц $(I - W)^{-1}$, $(I - R)^{-1}$ и $(I - R')^{-1}$, что можно сделать, рассматривая эти гиперматрицы порядка f как матрицы порядка $3f$ и $5f$, соответственно, и пользуясь обычным правилом определения элементов матрицы, обратной данной. Уже в случае двух поворотных изомеров такое вычисление — весьма трудоемкая операция. Однако в некоторых частных случаях системы рекуррентных уравнений разделяются на независимые подсистемы низших порядков, и расчеты сильно упрощаются.

Рассмотрим применение изложенного метода к расчету оптической анизотропии изотактических полимеров.

Расчет оптической анизотропии изотактических полимеров

Для изотактических полимеров типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$, кристаллизующихся в виде спирали, из условий симметрии [11] следует наличие в растворе двух поворотных изомеров в каждой мономерной единице, энергии которых равны с точностью до корреляции внутренних вращений в соседних мономерных единицах («изоэнергетические» поворотные изомеры). При этом, если R -группа достаточно массивна, то поворотным изомерам, соответствующим кристаллической конформации, отвечает зна-

* Исключением является специальный случай, рассмотренный в работе [6].

чительно меньшая энергия, чем другим поворотным изомерам, так что последние могут не рассматриваться [9, 11, 13, 14].

Элементы g_{11} и g_{22} матрицы G (8) в этом случае равны друг другу, и можно без ограничения общности положить $g_{11} = g_{22} = 1$. Гиперматрица W (15) представляется в виде (отношение двух произвольных элементов матрицы $U - U_{11}/U_{21}$ положено равным единице):

$$W = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} S^{(1)} + S^{(2)} & S^{(1)} - S^{(2)} \\ \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (S^{(1)} - S^{(2)}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (S^{(1)} + S^{(2)}) \end{pmatrix}, \quad (27)$$

где $S^{(1)} = S(\Omega_1)$ и $S^{(2)} = S(\Omega_2)$ — матрицы косинусов углов, соответствующие двум возможным конформациям мономерных единиц; λ_1 и $\lambda_2 (< \lambda_1)$ собственные значения матрицы G . Гиперматрицы R и R' построены из матриц $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(2)}$ и соответственно $\tilde{\Sigma}^{(1)}$ и $\tilde{\Sigma}^{(2)}$ по тому же правилу, что и матрица W из матриц $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$.

Как показали рентгенографические исследования [15, 16], значительное число изотактических полимеров кристаллизуется в виде спиралей 3_1 с тремя мономерами и одним витком в периоде, чemu отвечают конформации мономерных единиц $(0, 120)$ или $(-120, 0)$. Мы рассмотрим несколько более общий случай — конформации мономерных единиц $(0, \phi)$ и $(-\phi, 0)$.

Введем локальные системы координат, изображенные на рис. 1 (см. также [9]). Тогда матрицы перехода $S^{(1)} = S(0, \phi)$ и $S^{(2)} = S(-\phi, 0)$ отличаются лишь знаками у элементов 12, 13, 21 и 31 (см. [9]). Если изменить направления всех осей X_k на обратные, то матрица $S^{(1)}$ перейдет в $S^{(2)}$ и наоборот. Так как диагональные элементы матрицы G совпадают, и гиперматрицы W , R и R' зависят от элементов g_{12} и g_{21} матрицы G лишь через корни $\lambda_{1,2} = 1 \pm \sqrt{g_{12} \cdot g_{21}}$, то легко показать, что

$$S_{xy} = S_{xz} = 0. \quad (28)$$

Учитывая (5), получаем, что выражение (1) для средней оптической анизотропии изотактического полимера не содержит недиагональных элементов тензора поляризуемости мономерной единицы.

Подставляя $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$ в формулу (27), убеждаемся, что при вычислении определителей 6-го и 5-го порядков, через которые выражаются элементы матрицы $(I - W)^{-1}$, матрица $(I - W)$ может быть приведена к квазидиагональному виду. Тогда нахождение элементов $(I - W)^{-1}$ сводится к вычислению определителей третьего и второго порядков.

Матрицы $\Sigma^{(1)} = \Sigma(0, \phi)$ и $\Sigma^{(2)} = \Sigma(-\phi, 0)$, входящие в гиперматрицы R , отличаются лишь знаками у части элементов и поэтому половина элементов матрицы R обращается в нуль, и система уравнений 10-го порядка (22) распадается на две подсистемы 5-го порядка, одна из которых связывает компоненты векторов $\vec{N}^{(m)}$ и $\vec{N}^{(0)}$, соответствующие элементам матриц $e_y \{N\}_{\alpha 1} e_z; e_z \{N\}_{\alpha 1} e_z; e_x \{N\}_{\alpha 1} e_x; e_x \{N\}_{\beta 1} e_z; e_z \{N\}_{\beta 1} e_y$ при $\alpha = 1$ и $\beta = 2$, а другая — те же элементы при $\alpha = 2$ и $\beta = 1$. Учитывая, что $[(I - W)^{-1}]_{13} = [(I - W)^{-1}]_{31} = [(I - W)^{-1}]_{55} = [(I - W)^{-1}]_{53} = [(I - W)^{-1}]_{35} = [(I - W)^{-1}]_{63}$ получаем, что выражение (25) содержит лишь компонен-

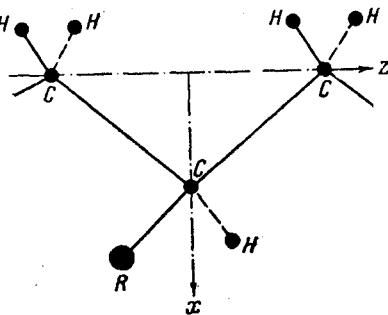


Рис. 1. Введение системы координат

ты, входящие в первую подсистему, решение которой может быть записано в виде:

$$\vec{n}^{(m)}(r, s) = R^{(m)} \vec{n}'(r, s) + \vec{l} \delta_{r, s}, \quad (29)$$

где $\vec{n}^{(m)}(r, s)$; $\vec{n}'(r, s) = \vec{n}^0(r, s) - \vec{l} \delta_{rs}$ и \vec{l} — пятимерные векторы

$$\begin{aligned} \vec{n}^{(m)}(r, s) &= [\vec{e}_y \{N^{(m)}(r, s)\}_{11} \vec{e}_z; \vec{e}_z \{N^{(m)}(r, s)\}_{11} \vec{e}_z; \vec{e}_x \{N^{(m)}(r, s)\}_{11} \vec{e}_x; \\ &\quad \vec{e}_x \{N^{(m)}(r, s)\}_{21} \vec{e}_z; \vec{e}_x \{N^{(m)}(r, s)\}_{21} \vec{e}_y]. \end{aligned} \quad (30)$$

$$\vec{l} = \left(0, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0; 0 \right) \quad (31)$$

и R — матрица 5-го порядка

$$R = \begin{pmatrix} s_{22}s_{33} - s_{23}s_{32} & s_{23}s_{33} - s_{22}s_{32} & s_{21}s_{31} - s_{22}s_{32} & s_{21}s_{33} + s_{23}s_{31} & s_{21}s_{32} + s_{22}s_{31} \\ s_{23}s_{33} & s_{22}s_{33} & s_{21}s_{33} & 2s_{21}s_{33} & 2s_{21}s_{32} \\ 2s_{12}s_{13} & s_{13}s_{23} - s_{12}s_{22} & s_{11}s_{21} - s_{12}s_{22} & 2s_{11}s_{21} & 2s_{11}s_{12} \\ \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{12}s_{23} + s_{13}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{13}s_{23} - s_{12}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{21} - s_{12}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{33} + s_{13}s_{31}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{32} + s_{12}s_{31}) \\ \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{12}s_{23} + s_{13}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{13}s_{23} - s_{12}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{21} - s_{12}s_{22}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{23} + s_{13}s_{21}) & \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (s_{11}s_{22} + s_{12}s_{21}) \end{pmatrix} \quad (32)$$

(s_{uv} — компоненты матрицы $S^{(1)}$).

Система уравнения (24) для $\tilde{M}^{(m)}$ аналогичным путем распадается на две подсистемы, из которых нас интересует решение одной, с матрицей \tilde{R}' , получающейся из R путем умножения 4-го и 5-го столбцов и деления 4-й и 5-й строк на λ_2/λ_1 , замены $s_{uv}(\Omega)$ на $s_{vu}(\Omega)$ и транспонирования.

Расчет элементов векторов $(I - R)^{-1} \vec{n}'(r, s)$ производим по формуле

$${}^n \Delta_i(r, s) = [(I - R)^{-1} \vec{n}'(r, s)]_i = \frac{\sum_{v=1}^5 \Delta_{vi} (I - R) \vec{n}'_v(r, s)}{D(I - R)}, \quad (33)$$

где числитель равен определителю матрицы $I - R$, в которой столбец номера i заменен вектором $\vec{n}'(r, s)$, а $D(I - R)$ — определитель матрицы $I - R$. Легко показать, что ${}^m \Delta_1(r, s) = -(-1)^{r+s} {}^n \Delta_1(r, s)$

$${}^m \Delta_2(r, s) = (-1)^{r+s} {}^n \Delta_2(r, s); \quad {}^m \Delta_4(r, s) = (-1)^{r+s} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} {}^n \Delta_4(r, s).$$

Произведя вычисления, находим

$$S_{rr} = \frac{1}{p} S_{rr}^{(1)} + p S_{rr}^{(2)}, \quad (34)$$

где

$$S_{rr}^{(1)} = \frac{3}{20} \frac{7 + 3 \cos \alpha}{\sin^2 \alpha} \left[\frac{1}{3} - \delta_{2r} + (\delta_{3r} - \delta_{1r}) \cos \alpha \right], \quad (35)$$

$$\begin{aligned} S_{rr}^{(2)} &= \frac{3}{20} \frac{1}{1 + \cos \alpha} \left[1 - 5\delta_{1r} + 2\delta_{2r} - \cos \alpha \left(\frac{1}{3} + \delta_{1r} - 2\delta_{2r} \right) \right] - \\ &- \frac{6}{5} \frac{1}{1 + \cos \alpha} \cdot \frac{1}{1 - \cos \varphi} \left(\frac{1}{3} - \delta_{1r} \right) + \frac{3}{40} \frac{(1 + \cos \alpha)(1 - \cos \varphi)}{1 + \cos \varphi} \left(\frac{1}{3} - \delta_{2r} \right), \end{aligned} \quad (36)$$

где

$$p = \frac{\sqrt{g_{12} \cdot g_{21}}}{g_{11}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\frac{U(\Omega^{(1)}, \Omega^{(2)}) + U(\Omega^{(2)}, \Omega^{(1)})}{2} - U(\Omega^{(1)}, \Omega^{(1)}) \right) \right]. \quad (37)$$

Обсуждение результатов

Если $\pi - \alpha$ — тетраэдрический угол и $\varphi = 120^\circ$, то $S_{rr}^{(2)} = 0$ и

$$S_{rr} = \frac{S_{rr}^{(1)}}{p}. \quad (38)$$

Равенство (38) приближенно выполняется и при $\pi - \alpha$ и φ , не очень сильно отличающихся от $109^\circ 30'$ и 120° , соответственно; при этом, чем больше $1/p$, тем точнее выполняется (38).

Введем оптическую анизотропию $\Delta\gamma$ мономерной единицы в осях ξ , η , ζ , соответствующих главным осям полностью вытянутой полимерной цепи. Учитывая, что цепь изотактического полимера при растяжении представляет собой правильную спираль (см. рис. 2), имеем

$$\Delta\gamma = \alpha_{\zeta\zeta} - \frac{\alpha_{\xi\xi} + \alpha_{\eta\eta}}{2} = \frac{1 + 3 \cos \alpha}{4} \alpha_{zz} - \frac{\alpha_{yy}}{2} + \frac{1 - 3 \cos \alpha}{4} \alpha_{xx}. \quad (39)$$

Подставляя (35) в (1), пользуясь (39) и учитывая, что все $S_{rs} = 0$, при $r \neq s$ получаем

$$\Delta A = \frac{1}{p} \frac{7 + 3 \cos \alpha}{5 \sin^2 \alpha} \Delta\gamma. \quad (40)$$

Таким образом, средняя анизотропия поляризуемости макромолекулы выражается через анизотропию мономерной единицы в осях спирали. Это понятно, так как при наличии корреляции между конформациями мономерных единиц соседние мономерные единицы стремятся иметь одинаковые конформации, так что в полимерной цепи имеются более или менее длинные участки регулярных спиралей. Их длина определяется величиной $1/p$, их анизотропия $\sim \Delta\gamma/p$, поэтому и $\Delta A \sim \Delta\gamma/p$.

Как указывалось выше, мы полагаем, что $\Delta\gamma$ не зависит от конформации мономерной единицы. Чтобы это условие выполнялось для группы CH_R , необходимо, чтобы привесок R обладал аксиальной симметрией относительно связи $\text{C} - \text{R}$ или чтобы вращение в привеске осуществлялось независимо от вращения в цепи главных валентностей. Хотя группы CH_2 не являются фиксированными в локальных системах координат, их вклад в $\Delta\gamma$ практически не зависит от конформации мономерных единиц. Действительно, если бы валентные углы в метиленовых группах были тетраэдрическими, можно было бы, следуя Заку [17], вычесть изотропный тензор поляризуемости CH_4 из тензора CH_2 , в результате чего поляризуемости связей $\text{C} - \text{H}$ будут вычитаться из поляризуемостей связей $\text{C} - \text{C}$. В случае нететраэдрических валентных углов такой метод остается приближенно справедливым, так как анизотропия связей $\text{C} - \text{H}$ мала. Для сильно анизотропных полимеров можно вообще считать связи $\text{C} - \text{H}$ изотропными.

Единственным изотактическим полимером, средняя оптическая анизотропия которого известна, является полистирол [18], молекулы которого в кристаллическом состоянии имеют форму спирали Z_1 . Однако вращение бензольных колец в полистироле может зависеть от вращения в цепи главных валентностей, и для сравнения с опытом требуется развитие соответствующей теории. Если предположить, что такая зависи-

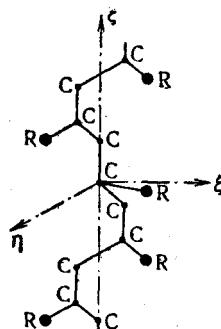


Рис. 2. Изотактическая спираль Z_1

мость отсутствует, можно применить к полистиролу выражение (40), причем $\Delta\gamma$ оказывается функцией вращения в бензольном кольце, т. е. функцией $\sin^2\phi$, где ϕ — угол отклонения бензольного кольца от плоскости, проходящей через связи C—H и C—C₆H₅. Входящий в выражение (40) фактор корреляции r может быть определен сравнением теории и опытных данных для размеров изотактического полистирола [9]. В работе [9] было найдено таким путем, что $r=0,35$ и соответственно $(U_{12}+U_{21}/2)-U_{11}=600$ кал/моль. Полагая $\pi-\alpha=116^{\circ}30'$ и $\varphi=120^{\circ}$ [15, 16] и используя значения анизотропии связей C—C и C—H $\Delta\alpha_{CC}=18,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta d_{CH}=2,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, и бензольного кольца $\alpha_1-\alpha_2=59,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [12, 19], получаем, подставив вычисленное значение $\Delta\gamma$ в формулу (40), что теория согласуется с опытным значением $\Delta A=-140 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [18] при $\sin^2\phi\simeq 0$. Это соответствует почти полному отсутствию вращения в бензольных кольцах.

Более естественным является применение рассматриваемой теории к полимерам, привески в которых обладают аксиальной симметрией относительно связей C—R; таким полимером является полипропилен. Однако опытные данные в этом случае отсутствуют. Если предположить, что фактор r полипропилена приближенно такой же, как у полистирола (что соответствует близким размерам), и использовать значения $\pi-\alpha=114^{\circ}30'$, $\varphi=120^{\circ}$ [15, 16], то получаем $\Delta A \sim 30 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

В заключение автор сердечно благодарит М. В. Волькенштейна и Ю. Я. Готлиба за интерес к работе.

Выводы

1. Расчет оптической анизотропии стереоспецифических полимеров поливинилового ряда с аксиально симметричными привесками может быть проведен в поворотно-изомерном приближении при учете всех основных взаимодействий в цепи на основе видоизмененного матричного метода модели Изинга.

2. В случае изотактических полимеров, кристаллизующихся в виде спирали З₁, задача сводится к расчету определителей пятого порядка.

3. Оптическая анизотропия изотактического полимера оказывается пропорциональной оптической анизотропии мономерной единицы в осях спирали З₁ и среднему числу последовательных мономерных единиц, находящихся в одинаковых конформациях.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
2. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, Докл. АН СССР, 99, 935, 1954.
3. R. A. Sack, J. Chem. Phys., 25, 1087, 1957.
4. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 27, 707, 1957.
5. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 28, 801, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, Ж. техн. физ., 28, 813, 1958.
7. G. Newell, F. Montroll, Rev. Modern Phys., 25, 353, 1953.
8. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 29, 523, 1959.
9. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 1075, 1959.
10. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 78, 879, 1951; Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
11. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2762, 1958.
12. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955.
13. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., 25, 95, 1958.
14. G. Natta, Лекция на 133-м заседании Американского химического общества, апрель 1958.
15. G. Natta, P. Corradini, Makromol. Chem., 16, 77, 1955.
16. C. Bunn, E. Howell, J. Polymer Sci., 18, 307, 1955.
17. D. Saunders, Trans. Faraday Soc., 53, 860, 1957.
18. Н. В. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 110, 1959.
19. K. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940.

**INTERNAL ROTATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER CHAINS. XVI.
THE MEAN OPTICAL ANISOTROPY OF ISOTACTIC VINYL POLYMER
MOLECULES****T. M. Birstein****S u m m a r y**

A general method has been developed for obtaining the mean values of tensor quantities (in particular of optical anisotropy) characterizing stereospecific macromolecules of the vinyl series in solution, account being made of this integration between the conformations of neighboring monomer units. Based on this method a calculation has been made of the optical anisotropy of isotactic polymers crystallizing in the shape of 3_1 helices. The results have been compared with experimental data on isotactic polystyrene.