

**ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**XVII. СРЕДНЯЯ ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА**

Т. М. Бирштейн, Е. А. Соколова

В работе [1] был разработан метод расчета средней оптической анизотропии линейных полимеров типа $(-\text{CH}_2 - \text{CR}'\text{R}'' -)_n$ при учете как взаимодействий соседних R-групп (определенющих конформации мономерных единиц), так и взаимодействий ближайших несоседних R-групп (определенющих корреляцию между конформациями мономерных единиц). Метод основан на поворотно-изомерной модели полимерной цепи, предложенной Волькенштейном [2].

В работе [1] предполагалось, что оптическая анизотропия мономерных единиц не зависит от их конформаций. В случае полимеров с массивными привесками, не обладающими аксиальной симметрией, взаимодействие привесков приводит к тому, что их вращение оказывается зависящим от вращения в главной цепи. При этом оптическая анизотропия данной мономерной единицы зависит от взаимного расположения соседних мономерных единиц. В настоящей работе будет рассмотрен случай, когда анизотропия k -й мономерной единицы определяется конформациями k -й и $k + 1$ -й мономерных единиц, т. е. вращение k -го массивного привеска зависит от его положения относительно $k - 1$ -го и $k + 1$ -го.

Метод расчета

Средняя оптическая анизотропия полимерной цепи может быть рассчитана по формуле [3]

$$\Delta A = \frac{3}{2} \sum_{k=1}^n \left[\sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \overline{\alpha_{rs}^{(k)} \frac{l'^2}{h^2} \left(\sum_{l=1}^n \vec{e}_z^{(l)}, \vec{e}_r^{(k)} \right) \left(\sum_{m=1}^n \vec{e}_z^{(m)}, \vec{e}_s^{(k)} \right)} - \frac{1}{3} \text{Spur } \alpha^{(k)} \right], \quad (1)$$

где n — степень полимеризации; $\alpha_{rs}^{(k)}$ — компонента тензора поляризуемости k -й мономерной единицы; $\vec{e}_r^{(k)}, \vec{e}_s^{(k)}$ — единичные орты локальных систем координат, связанных с k -й и l -й мономерными единицами соответственно. Оси z_k этих систем выбраны так, что сумма ортов $\vec{e}_z^{(k)}$ направлена по вектору длины макромолекулы h ; l' — длина мономерной единицы по оси z . Усреднение сложного выражения, входящего в уравнение (1), может быть сведено по методу, предложенному Готлибом [4], к усреднению более простой величины, отличающейся от входящей в уравнение (1) множителем h^2 . Для этого усреднение в уравнении (1) проводится в два этапа: сначала по всем конформациям цепи при фиксированной длине цепи h , а затем по h . На первом этапе усреднения вместо h задается статистическая

сила $F(\vec{h}) = (3kT/\hbar^2) \vec{h}$ (см. [5], [6]), которая рассматривается как внешняя сила, так что усреднение проводится по всевозможным конформациям цепи (в том числе и с различными h) в поле внешней силы. Тогда получаем:

$$\Delta A = \frac{9}{10} \frac{1}{\hbar^2} \left[l'^2 \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \sum_{m=1}^n \overline{\alpha_{rs}^{(k)} (\vec{e}_z^{(l)}, \vec{e}_r^{(k)}) (\vec{e}_z^{(m)}, \vec{e}_s^{(k)})} - \frac{\hbar^2}{3} \sum_{k=1}^n \text{Spur } \alpha^{(k)} \right]. \quad (2)$$

Если поляризуемости мономерных единиц не зависят от вращения в цепи главных валентностей, уравнение (2) переходит в уравнения (1) и (2) работы [1]. Рассматривая, как и в [1], полимерную цепь с энергией внутреннего вращения

$$U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n) = \sum_{i=1}^n U(\Omega_{i-1}, \Omega_i) \quad (3)$$

(Ω_i — конформация, т. е. совокупность углов внутреннего вращения связей i -й мономерной единицы), обозначаем

$$g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) = e^{-\frac{U(\Omega_{i-1}, \Omega_i)}{RT}}. \quad (4)$$

В поворотно-изомерном приближении $g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)$ могут рассматриваться как элементы матрицы G .

Будем считать, как указывалось выше, что поляризуемости мономерных единиц зависят от конформаций следующим образом:

$$\alpha_{rs}^{(k)} = \alpha_{rs}(\Omega_k, \Omega_{k+1}); \quad (5)$$

так, что $\alpha_{rs}(\Omega_k, \Omega_{k+1})$ также могут рассматриваться как элементы матрицы, порядок которой f , равный порядку матрицы G , определяется числом поворотных изомеров мономерной единицы.

Для вычисления входящих в (2) слагаемых с $k \geq l, m$ используем гиперматрицы $N(r, s)$ и W , определенные в работе [1] и построенные так, что матрица косинусов углов перехода между осями $i-1$ -й и i -й систем координат $S(\Omega_i)$ связывается с элементом $g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)$ матрицы G . Для вычисления слагаемых уравнения (2) с $k \leq l, m$ вводим гиперматрицы $M'(r, s)$ и W' , отличающиеся от рассмотренных в работе [1] тем, что в них $S(\Omega_i)$ связывается с $g(\Omega_i, \Omega_{i+1})$. Элементы этих гиперматриц равны

$$\begin{aligned} \{M'^{(l-k)}_{(r, s)}\}_{\alpha\beta} &= \sum_{\Omega_l} \sum_{\Omega_{l+1}} \dots \sum_{\Omega_{k+1}} \{U^{-1}\}_{\alpha\Omega_{k+1}} \prod_{i=l}^{k+1} \tilde{S}(\Omega_i) I_{rs} \times \\ &\times \prod_{i=k+1}^l S(\Omega_i) \cdot g(\Omega_i, \Omega_{i+1}) \{U\}_{\Omega_{l+1}, \beta} \end{aligned} \quad (6)$$

$$W'_{\alpha\beta} = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_1} \sum_{\Omega} \{U^{-1}\}_{\alpha\Omega} \{U\}_{\Omega\beta} S(\Omega). \quad (7)$$

Здесь $\lambda_1 > \lambda_2 \dots$ — собственные значения матрицы $G = U\Lambda U^{-1}$, $I_{rs} = \frac{1}{2} (\vec{e}_r \vec{e}_s + \vec{e}_s \vec{e}_r)$, тройка ортов $\vec{e}_r^{(i)}$ в i -й системе координат обозначается столбцом; тильда означает транспонирование, и суммирование производится по всевозможным конформациям мономерных единиц. Повторяя преобразования, приводящие к уравнению (16) работы [1], т. е. используя условия цикличности ($\Omega_0 = \Omega_n$) и приводя матрицу G к диагональ-

ному виду, получаем для уравнения (2)

$$\begin{aligned} \Delta A = & \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 S_{rs} [\Gamma(r, s)]_{11} + \frac{9}{10} \frac{l'^2}{\bar{h}^2} \vec{e}_z \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \times \\ & \times \left\{ \sum_{\alpha=2}^f \left[\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^k N_{(r, s)}^{(k-l)} + 2 \sum_{k=2}^n \sum_{l=2}^k \sum_{m=1}^{l-1} W^{l-m} N_{(r, s)}^{(k-l)} \right]_{1\alpha} [\Gamma(r, s)]_{\alpha 1} + \right. \\ & + [\Gamma(r, s)]_{1\alpha} \left[\sum_{l=2}^n \sum_{k=1}^{l-1} M_{(r, s)}^{(l-k)} + 2 \sum_{m=2}^n \sum_{l=1}^{m-1} \sum_{k=1}^l M_{(r, s)}^{(l-k)} W^{l-m} \right]_{\alpha 1} + \\ & + 2 \sum_{l=3}^n \sum_{k=2}^{l-1} \sum_{m=1}^{k-1} (W^{k-m})_{1\alpha} I_{rs} (W^{l-k})_{\alpha 1} ([\Gamma(r, s)]_{\alpha \alpha} - \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} [\Gamma(r, s)]_{11}) \Big] + \\ & \left. + 2 \sum_{\alpha=1}^f \sum_{\beta=1}^f \sum_{l=3}^n \sum_{k=2}^{l-1} \sum_{m=1}^{k-1} (W^{k-m})_{1\alpha} I_{rs} (W^{l-k})_{\beta 1} [\Gamma(r, s)]_{\alpha \beta} \vec{e}_z, \right. \end{aligned}$$

где $S_{r,s}$ — коэффициенты, определяемые уравнениями (16) и (25) работы [1], а матрица $\Gamma(r, s)$ связана с компонентой $\alpha_{r,s}$ тензора поляризуемости мономерной единицы

$$[\Gamma(r, s)]_{\alpha \beta} = \frac{1}{\lambda_1} \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \{U^{-1}\}_{\alpha \Omega_1} \alpha_{r,s} (\Omega_1, \Omega_2) g(\Omega_1, \Omega_2) \{U\}_{\Omega_2 \beta}. \quad (9)$$

При выводе уравнения (8) учитывается, что след тензора поляризуемости мономерной единицы не зависит от ее конформации, и, следовательно,

$$\text{Spur } \alpha = \text{Spur } [\Gamma]_{11} = \sum_{r=1}^3 [\Gamma(r, r)]_{11}. \quad (10)$$

Для проведения суммирования в (8) элементы гиперматриц $N^{(m)}$ и $M'^{(m)}$ представляются при помощи рекуррентных уравнений в виде комбинации элементов некоторой матрицы, возведенной в степень m . Для независимых элементов первого столбца гиперматрицы $N^{(m)}$, представленных в виде гипервектора $\vec{N}_\alpha^{(m)}$, при этом получаются уравнения (21), (22) работы [1], для элементов столбца α имеем

$$\begin{aligned} \vec{N}_\alpha^{(m)}(r, s) &= R \vec{N}_\alpha^{(m-1)}(r, s) + \delta_{r,s} \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} \right)^{m-1} \vec{L}_\alpha = \\ &= R^m \vec{N}_\alpha^{(0)}(r, s) + \delta_{r,s} \vec{L}_\alpha \frac{\left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} \right)^m I - R^m}{\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} I - R}, \end{aligned} \quad (11)$$

где I — единичная матрица, гиперматрица R определена в работе [1], а в гипервекторе \vec{L}_α отлична от нуля лишь компонента, соответствующая строке номера α гиперматрицы $N^{(m)}(r, s)$. Рекуррентное уравнение для элементов строк гиперматрицы $M'^{(m)}$ может быть получено путем транспонирования обеих частей уравнения (11) и замены элементов матрицы косинусов углов S , входящих в R , на транспонированные.

При этом предполагается, что преобразование U унитарное. Подставляя уравнение (11) в уравнение (8), производя суммирование геометрических прогрессий и ограничиваясь членами порядка n^3 и n (ср. вывод уравнения (26) работы [1]), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta A = & \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 S_{rs} [\Gamma(r, s)]_{11} + \frac{9}{10} \frac{n l'^2}{h^2} \tilde{e}_z \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \times \\ & \times \left\{ \sum_{\alpha=2}^f ([- I + 2(I-W)^{-1}] / (I-R)^{-1} \vec{N}^{(0)})_{\alpha 1} [\Gamma(r, s)]_{\alpha 1} + \right. \\ & + \sum_{\alpha=2}^f ([\tilde{M}^{(0)} (I - \tilde{R}(\tilde{S}))^{-1} / [- I + 2(I-W)^{-1}])_{\alpha 1} [\Gamma(r, s)]_{1\alpha} + \\ & + 2 \sum_{\alpha=2}^f [W(I-W)^{-1}]_{1\alpha} I_{r,s} [W'(I-W')^{-1}]_{\alpha 1} ([\Gamma(r, s)]_{\alpha\alpha} - \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_1} [\Gamma(r, s)]_{11}) + \\ & \left. + 2 \sum_{\alpha=1}^f \sum_{\beta=1}^f \sum_{\alpha \neq \beta} [W(I-W)^{-1}]_{1\alpha} I_{r,s} [W'(I-W')^{-1}]_{\beta 1} [\Gamma(r, s)]_{\alpha\beta} \right\} \vec{e}_z, \quad (12) \end{aligned}$$

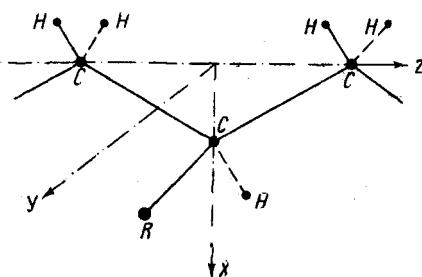
где $S_{r,s}$ определяются уравнением (25) работы [1], а косые скобки означают операцию перехода от векторов \vec{M} и \vec{N} к соответствующим матрицам.

Дальнейший расчет, как и в работе [1], проведен нами для изотактических полимеров, кристаллизующихся в виде спирали Z_1 , причем конформации мономерных единиц определялись по конформации полимерной цепи в кристалле, как это было предложено Птицыным и Шароновым [7]. Согласно сформулированным в работе [7] условиям симметрии в растворе имеются два «изоэнергетических» (с точностью до корреляции вращений в соседних мономерных единицах) поворотных изомера каждой мономерной единицы, соответствующих правой и левой спиральям, так что $f = 2$. Для спиралей Z_1 эти поворотные изомеры характеризуются парами углов внутреннего вращения $(0, 120^\circ)$ и $(-120^\circ, 0)$, причем точное значение 120° может определяться межмолекулярными взаимодействиями [8]. Поэтому мы рассмотрели случай, когда мономерные единицы могут иметь конформации $\Omega^{(1)} = (0, \phi)$ и $\Omega^{(2)} = (-\phi, 0)$.

Метод расчета для этого случая подробно описан в работе [1]. Отметим, что входящие в уравнение (12) слагаемые второй, третьей и пятой сумм оказываются отличными от нуля лишь при $r, s = 1, 2$ и $1, 3$; а слагаемые четвертой суммы отличны от нуля при $r, s = 1, 1$. Произведя вычисления, находим, если индексы 1 и 2 матрицы $\Gamma(r, s)$ относятся к конформациям $(0, \phi)$ и $(-\phi, 0)$, соответственно

$$\begin{aligned} \Delta A = & \sum_{r=1}^3 S_{r,r} [\Gamma(r, r)]_{11} + \frac{3}{20} \frac{1+p}{p} \frac{7+3 \cos \alpha}{\sin \alpha} \{ [\Gamma(x, z)]_{12} + [\Gamma(x, z)]_{21} \} + \\ & + \frac{9}{20} \frac{(1+p)^2}{p} \{ [\Gamma(x, x)]_{22} - \frac{1-p}{1+p} [\Gamma(x, x)]_{11} \} + \quad (13) \\ & + \frac{3}{20} \frac{1+p}{\sin \phi \cos \frac{\alpha}{2}} \left[\cos^2 \frac{\alpha}{2} (1 - \cos \phi) - 2(1 + \cos \phi) \right] \{ [\Gamma(x, y)]_{21} - [\Gamma(x, y)]_{12} \}, \end{aligned}$$

где коэффициенты S_{rr} определяются уравнениями (34) — (36) работы [1], а $p = \sqrt{g_{12}g_{21}}/g_{11}$ есть отношение вероятностей того, что две соседние мономерные единицы будут иметь различные и одинаковые конформации.



Локальная система координат

Направление осей локальных систем координат показано на рисунке.

Подставляя в уравнение (13) выражения элементов матрицы $\Gamma(r, s)$ через компоненты тензора поляризуемости мономерной единицы, следующие из уравнения (9) для рассматриваемого случая, получаем

$$\begin{aligned} \Delta A = & \sum_{r=1}^3 S_{rr} \frac{1}{2(1+p)} [\alpha_{rr}^{11} + \alpha_{rr}^{22} + p(\alpha_{rr}^{12} + \alpha_{rr}^{21})] + \\ & + \frac{3}{20} \frac{7+3\cos\alpha}{p\sin\alpha} [\alpha_{xx}^{11} - \alpha_{xz}^{22}] + \frac{9}{20} [\alpha_{xx}^{11} + \alpha_{xx}^{22} - \alpha_{xx}^{12} - \alpha_{xx}^{21}] + \\ & + \frac{3}{20} \frac{p}{\sin\alpha\cos\frac{\alpha}{2}} \left[\cos^2 \frac{\alpha}{2} (1 - \cos\varphi) - 2(1 + \cos\varphi) \right] [\alpha_{xy}^{12} - \alpha_{xy}^{21}], \end{aligned} \quad (14)$$

где $\alpha_{r,s}^{\alpha\beta} = \alpha_{r,s}(\Omega^{(\alpha)}, \Omega^{(\beta)})$.

Обсуждение результатов

Как было показано в [1], если углы $\pi - \alpha$ и φ не очень сильно отличаются от $109^\circ 30'$ и 120° , соответственно, то для изотактических полимеров, у которых оптическая анизотропия мономерных единиц не меняется при вращении в главной цепи

$$\Delta A_0 = \sum_{r=1}^3 S_{rr} \alpha_{rr} = \frac{1}{p} \frac{7+3\cos\alpha}{5\sin^2\alpha} \Delta \gamma_0, \quad (15)$$

где $\Delta \gamma_0$ — анизотропия мономерной единицы в главных осях спиралей 3_1 (ось ζ — ось спирали). В этом случае компонента α_{xz} обращается в нуль (см. уравнение (5) работы [1]) и

$$\Delta \gamma_0 = \alpha_{\zeta\zeta} - \frac{\alpha_{\zeta\xi} + \alpha_{\eta\eta}}{2} = -\frac{1}{2} \text{Spur } \alpha + \frac{3}{2} \left(\alpha_{zz} \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \alpha_{xx} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right). \quad (16)$$

При $\alpha_{xz} \neq 0$ оптическая анизотропия мономерной единицы равна

$$\Delta \gamma = \Delta \gamma_0 \pm \frac{3}{4} \alpha_{xz} \sin \alpha, \quad (17)$$

где знаки + и — относятся к спиралям с поворотными изомерами ...0, φ ; 0, φ ... и ...— φ , 0; — φ , 0..., соответственно. Равенство всех диагональных компонент тензоров поляризуемости α^{11} и α^{22} и отличие знака у компонент α_{xz}^{11} и α_{xz}^{22} следует из того факта, что спирали с поворотными изомерами ...0, φ ; 0, φ ... и ...— φ , 0; — φ , 0... переходят друг в друга при изменении направления отсчета.

Так как последнее слагаемое правой части уравнения (14) при $\pi - \alpha = 109^\circ 30'$ и $\varphi = 120^\circ$ обращается в нуль и мало при значениях α

и ϕ , близких к указанным, им можно пренебречь. Тогда уравнение (14) с учетом уравнений (15) — (17) может быть записано в виде

$$\Delta A' = \frac{7+3 \cos \alpha}{5p \sin^2 \alpha} \Delta \gamma^{11} - \frac{3}{40} \frac{7+3 \cos \alpha}{\sin^2 \frac{\alpha}{2}} \delta \alpha_{zz} - \frac{3}{20} \frac{2-3 \frac{1-p}{1+p} \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\cos^2 \frac{\alpha}{2}} \delta \alpha_{xx}, \quad (18)$$

где $\Delta \gamma^{11}$ — анизотропия мономерной единицы, принадлежащей к регулярному участку цепи (регулярным участком цепи мы называем совокупность двух или более мономерных единиц, имеющих одинаковые конформации), а

$$\delta \alpha_{rr} = \alpha_{rr}^{11} - \frac{1}{2} (\alpha_{rr}^{12} + \alpha_{rr}^{21}) \quad (19)$$

— разность компонент тензоров поляризуемости мономерных единиц, когда конформации соседних мономерных единиц одинаковы и различные. Очевидно, $Sgn \delta \alpha = 0$. Пренебрегая малым последним членом уравнения (18), получаем

$$\Delta A = \frac{7+3 \cos \alpha}{5p \sin^2 \alpha} \left[\Delta \gamma^{11} - \frac{3p \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{2} \delta \alpha_{zz} \right]. \quad (20)$$

Выражение в скобках представляет собой эффективную анизотропию мономерной единицы, в которой учтен как вклад регулярных участков цепи, так и вклад нерегулярных участков; доли мономерных единиц, входящих в регулярные и нерегулярные участки, относятся, как $1:p$. При достаточно больших p основной вклад в анизотропию дают регулярные участки статистически закрученной цепи. Если в кристаллической цепи взаимная ориентация массивных привесков, зависящая от их вращения, определяется в основном внутримолекулярными, а не межмолекулярными взаимодействиями, то в регулярных участках цепи в растворе преимущественное положение привесков должно быть таким же, как в кристаллической цепи. При этом, разумеется, в случае цепи в растворе привески могут обладать большей свободой вращения, чем в кристалле.

Используем формулу (20) для сравнения с опытными данными. Цветков и Магарик [9], измеряя динамическое двойное лучепреломление изотактического полистирола, нашли, что эффективная анизотропия статистического элемента $\Delta \alpha_{\text{eff}}$ равна $-220 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, и, следовательно, $\Delta A = \frac{3}{5} \Delta \alpha_{\text{eff}} = -130 \cdot 10^{-25} \text{ см}^6$. Величины $\Delta \gamma^{11}$ и $\delta \alpha_{zz}$ в случае полистирола равны соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta \gamma^{11} &= \frac{3}{2} \Delta \alpha_{CC} \left(\cos^2 \alpha + \sin^2 \frac{\beta}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) - \frac{1}{2} \Delta \alpha_{CH} (1 + 3 \cos^2 \alpha) - \\ &- (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1 + 3 \cos \alpha}{4} + \frac{3}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\cos^2 \frac{\alpha}{2} - \cos^2 \frac{\beta}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) \overline{\sin^2 \phi_{11}} - \\ &- \frac{3}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sin \alpha \cos \frac{\beta}{2} \overline{\sin \phi_{11} \cos \phi_{11}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\delta \alpha_{zz} = (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\overline{\sin^2 \phi_{11}} - \frac{\overline{\sin^2 \phi_{12} + \sin^2 \phi_{21}}}{2} \right), \quad (22)$$

где ϕ — угол вращения бензольного кольца, отсчитываемый от плоскости, проходящей через связи CH и C — C₆H₅; направление отсчета ϕ выбрано так, что с ростом ϕ перпендикуляр к плоскости бензольного кольца переходит из плоскости связей CH₂ — C — CH₂ в плоскость, образованную связями CH₂ — C (параллельной оси ζ) и C — C₆H₅; $(\pi - \beta)/2$ — угол между осью x — локальной системы координат и связью C — C₆H₅; $\Delta \alpha_{CC}$ и $\Delta \alpha_{CH}$ — анизотропии связей C — C и C — H; α_1 и α_2 — главные

поляризуемости молекулы бензола C_6H_6 в плоскости кольца и перпендикулярно ей, соответственно.

Валентный угол $\pi - \alpha$ в цепи главных валентностей в случае полистирола равен $116^\circ 30'$, [8], [10], [11]. Значение угла β неизвестно, однако вычисленное значение $\Delta\gamma^{11}$ мало меняется при варьировании $\pi - \beta$ в пределах $109^\circ 30' - 116^\circ 30'$. Фактор деспирализации цепи в растворе r был определен ранее [12] путем сравнения теории с опытными значениями размеров молекул изотактического полистирола.

Относительно положения бензольных колец в изотактической кристаллической цепи имеются следующие данные. Натта и Коррадини [10] при интерпретации рентгенограмм изотактического полистирола полагали, что перпендикуляр к плоскости бензольного кольца лежит в плоскости, образованной осью ζ и связью $C - C_6H_5$, что соответствует $\phi \approx 30^\circ$. Несколько позднее Банн и Хоуэлл [11] на основе качественного анализа взаимодействия в отдельной цепи пришли к выводу, что энергетически наиболее выгодным положением бензольного кольца является положение $\phi = 0$. Непосредственное экспериментальное определение положения массивного привеска произведено Натта с сотрудниками [13] в случае изотактического 1,2-полибутадиена ($-CH_2 - CH(CH = CH_2) -$) n . Исследовался инфракрасный дихроизм полосы, связанной с колебаниями связи $C = C$, и было найдено, что плоскость $CH - CH = CH_2$ составляет угол $\sim 55^\circ$ с осью цепи. Это соответствует углу $\phi = 0$ и согласуется с модельным расчетом [11].

Таким образом, при определении средних значений $\sin^2\phi_{11}$ и $\sin\phi_{11}\cos\phi_{11}$ можно полагать, что бензольные кольца совершают крутые колебания в некоторой области $\pm \Delta\phi_1$ вблизи $\phi_{11} = 0$. Если предположить, что разность средних квадратов синусов, входящая в уравнение (22), невелика, так что членом, содержащим $\Delta\alpha_{zz}$, в уравнении (20) можно пренебречь, то сравнение опытного значения с уравнением (20) при значениях $\Delta\alpha_{CC} = 18,6 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3$; $\Delta\alpha_{CH} = 2,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$; $\alpha_1 - \alpha_2 = 59,6 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3$ [14], [15] приводит к значению $\Delta\phi_1 \approx 30^\circ$.

Учет различия средних квадратов синусов для регулярных и нерегулярных участков цепи (см. уравнения (20), (22)) приводит к дополнительному параметру. Сравнивая уравнение (20) с опытным значением ΔA , получаем, что полуширина интервала $\Delta\phi_1$ может лежать в пределах от 0 до 60° , тогда как $1/2(\sin^2\phi_{12} + \sin^2\phi_{21})$ может принимать значение от $1/4$ до 0 соответственно. Если бензольные кольца нерегулярных участков цепи также колеблются около $\phi = 0$ в интервале полуширины $\Delta\phi_2$, то получаем $\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \approx 60^\circ$. Для выбора между указанными возможностями необходимо иметь экспериментальные данные по дипольным моментам и оптической анизотропии замещенных изотактического полистирола.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность М. В. Волькенштейну и О. Б. Птицыну за обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Зависимость вращения в привесках от вращения в главной цепи существенно сказывается на оптической анизотропии цепи.
 2. В случае, когда вращение в макромолекуле сильно заторможено, средняя анизотропия макромолекулы пропорциональна анизотропии регулярно закрученных участков цепи.
 3. Для изотактического полистирола заметный вклад в анизотропию могут давать также нерегулярные участки цепи.
- Имеющихся экспериментальных данных недостаточно для однозначного определения вращения в фенильных кольцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 1, 748, 1959.
2. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 78, 879, 1951; Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
3. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физики, 28, 801, 1958.
4. Ю. Я. Готлиб, Ученые записки Лен. гос. педагогич. ин-та им. А. И. Герцена, 141, 121, 1958.
5. E. Guth, H. M a r k, Monatsh. für Chem., 65, 93, 1934.
6. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 649, 1955.
7. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2762, 1958.
8. C. Wall, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., 25, 95, 1958.
9. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 110, 1959.
10. G. Natta, R. Coggadini, Macromolek. Chemie, 16, 77, 1955.
11. C. Wall, E. Howells, J. Polymer. Sci., 18, 307, 1955.
12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 1075, 1959.
13. G. Natta, J. Porrà, R. Coggadini, D. Morego, Rend. accad. nazl. Lincei VIII, 20, 1956.
14. K. Depbig, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940.
15. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, 1955.

INTERNAL ROTATION IN POLYMER CHAINS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES. XVIII. THE MEAN OPTICAL ANISOTROPY OF ISOTACTIC POLYSTYRENE MOLECULES

T. M. Birshstein, E. A. Sokolova

S u m m a r y

A rotation isomer theory of optical anisotropy has been developed for macromolecules of the vinyl series. The theory takes into account the interaction between rotation in adjacent monomer units as well as between rotation in massive side chains and in the principal chain. The theory has been applied in calculating the optical anisotropy of isotactic polymers, crystallizing in the form of a 3_1 helix and the calculation has been compared with experimental data on isotactic polystyrene.