

УДК 678.01 : 53

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

XIX. ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ
ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

O. B. Птицын

На основе предложенного Волькенштейном [1] поворотно-изомерного механизма гибкости полимерных цепей Волькенштейном и автором настоящей статьи была развита теория растяжения полимерных цепей, как кооперативного процесса, сопровождающегося переходом поворотных изомеров, соответствующих свернутым конформациям цепи, в поворотные изомеры, соответствующие вытянутым конформациям [2—4]. Настоящая работа посвящена рассмотрению различных экспериментальных методов изучения этого эффекта.

1. Зависимость упругой силы от температуры

Поворотная изомеризация макромолекул при растяжении вызывает появление энергетической упругой силы, равной [4—8]

$$f_{\text{энерг}} = fT \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT}, \quad (1)$$

где f — полная упругая сила, T — температура, а \bar{h}^2 — средний квадрат длины полимерной цепи в идеальном растворителе. Это открывает возможности изучения поворотной изомеризации при растяжении термо-механическим методом, т. е. по температурной зависимости упругой силы. В течение многих лет для экспериментального определения $f_{\text{энерг}}$ использовалось равенство [9—11]:

$$f_{\text{энерг}} \simeq f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \alpha} \quad (2)$$

($\alpha = L/L_0$ — относительная длина вытянутого образца). В частности, на основании этого уравнения и экспериментальных данных по натуральному каучуку [10, 12] был сделан вывод [10] об «идеальности» этого полимера, т. е. о чисто энтропийном характере его упругости. Однако в работах [13—15] (см. также [1]) было показано, что

$$f_{\text{энерг}} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \alpha} + \frac{\beta_\alpha T}{3} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, L} - \frac{\beta_L T}{\alpha^3 - 1} \quad (3)$$

(β_α и β_L — соответственно коэффициенты объемного расширения образца при $\alpha = \text{const}$ и $L = \text{const}$).

Циферри, Хуве и Флори исследовали при помощи уравнения (3) термомеханические свойства полиэтилена [16], полизобутилена [16] и полидиметилсилооксана [17, 18] в высокогибком состоянии, а также обработали [16] при помощи этого уравнения полученные ранее экспериментальные данные по натуральному каучуку [12] и GR-S (сополи-

меру бутадиена со стиролом) [19]. Полученные в этих работах результаты суммированы в таблице, из которой видно, что почти все изученные полимеры не обладают чисто энтропийной упругостью. Полученные значения $f_{\text{енерг}}/f$ практически не зависят от того, исследуется ли чистый или набухший полимер, а также от вида растворителя, состояния полимера при спивании, степени его растяжения и спивания и т. д., что является веским доказательством внутримолекулярного характера исследованных

Внутримолекулярные энергетические эффекты при растяжении блочных полимеров [16, 18]

Полимер	Растворитель	Среднее значение $\frac{f_{\text{енерг}}}{f} = \frac{d \ln \bar{h}^2}{d \ln T}$	Среднее значение температуры, °К	Разность энергий между поворотными изомерами ΔE , определенная из рисунка
Полиэтилен	Нет	$-0,42 \pm 0,05$		
То же	$C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{64}$	$-0,50 \pm 0,06$	440	500
» »	Ди-(2-этилгексил)-азелайнат	$-0,44 \pm 0,10$		
Полидиметилсилоксан	Нет $C_{16}H_{34}$	$0,16 \pm 0,03$ $0,14 \pm 0,03$	330	600—800
Полизобутилен	Нет $C_{16}H_{34}$	$-0,03 \pm 0,02$ $-0,03 \pm 0,02$	330	20
Натуральный каучук	Нет	$0,13 \pm 0,02$	310	450
GR-S (Сополимер бутадиена со стиролом)	Нет	$-0,10 \pm 0,06$	310	—

энергетических эффектов [16]. Другим доказательством внутримолекулярного характера исследованных эффектов является совпадение следующих из таблицы значений $d \ln \bar{h}^2/dT$ для полиэтилена и полидиметилсилоксана со значениями, определенными из температурной зависимости характеристической вязкости растворов этих полимеров в атермических растворителях [20, 21].

Перейдем к интерпретации экспериментальных данных, суммированных в таблице. Для цепи с симметричными привесками и независимыми вращениями вокруг соседних звеньев, характеризуемой поворотными изомерами $0, \pm 120^\circ$ [4, 8]

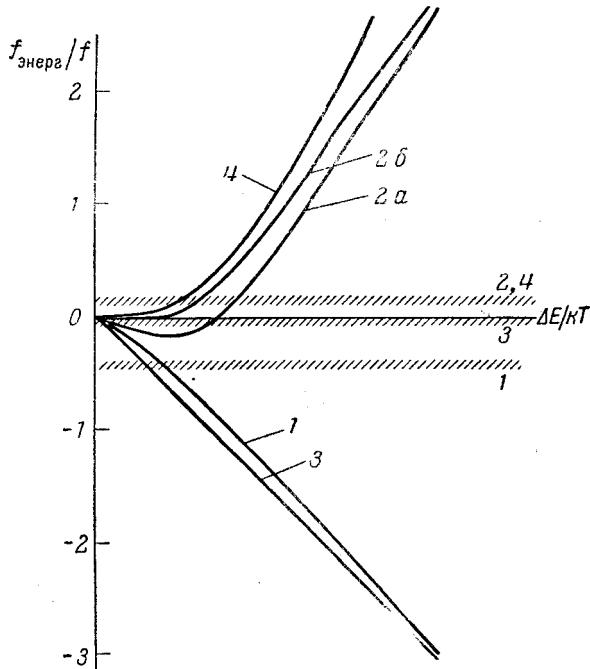
$$\frac{f_{\text{енерг}}}{f} = -\frac{2}{2+g} \cdot \frac{\Delta E}{kT}, \quad (4)$$

где ΔE — разность энергий между *гош-* и *транс-*изомерами, а $g = \exp(-\Delta E/kT)$. Из $f_{\text{енерг}}/f$ полиэтилена следует, что $\Delta E \approx 500 \text{ кал/моль}$ [8, 16] (см. рисунок, кривая 1), что согласуется со значением, полученным из температурной зависимости инфракрасных спектров *n*-парафинов [22] и полиэтилена [23]. Позднее Хуве [24], пользуясь этим значением ΔE и учитя малую вероятность последовательности поворотных изомеров $+120^\circ, -120^\circ$, объяснил экспериментальные значения как $f_{\text{енерг}}/f$, так и размеров молекул полиэтилена.

Для цепи с чередующимися валентными углами $\pi - \alpha_1$ и $\pi - \alpha_2$, пользуясь уравнением для \bar{h}^2 , полученным в работе [25], и считая, что в этом случае при вращении вокруг каждой связи возникают поворотные изомеры $0^\circ, \pm 120^\circ$, получаем:

$$\frac{f_{\text{енерг}}}{f} = -\frac{2}{2+g} \cdot \frac{\Delta E}{kT} \cdot \frac{1 + \eta^2 - 2\eta x}{(1 + \eta^2)x - 2\eta}, \quad (5)$$

где $\kappa = (1 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_2) / \sin \alpha_1 \sin \alpha_2$. При $\alpha_1 = \alpha_2$ $\kappa = 1$ и уравнение (5) переходит, как и следовало ожидать, в уравнение (4). Из уравнения (5) следует, что, в то время как в полиэтилене $f_{\text{енерг}} < 0$ при любых (положительных) ΔE , в полимерах с чередующимися валентными углами (например, в полидиметилсилоксане) $f_{\text{енерг}} < 0$ при $\eta < \kappa - \sqrt{\kappa^2 - 1}$ и $f_{\text{енерг}} > 0$ при $\eta > \kappa - \sqrt{\kappa^2 - 1}$. Это связано с тем, что размеры таких цепей не растут неограниченно с уменьшением доли гошизомеров, а проходят



Зависимость энергетической силы от разности энергий между поворотными изомерами

Теоретические кривые: 1 — полиэтилен (уравнение (4)), 2 — полидиметилсилоксан (уравнение (5)) при $\pi = \alpha_1 = 150^\circ$ (2a) и 160° (2b), 3 — полизобутилен (уравнение (6)). 4 — натуральный каучук. Заштрихованные полосы — экспериментальные данные для соответствующих полимеров (с учетом погрешности опыта)

через максимум и затем уменьшаются до величины порядка размеров одного звена.

Из рисунка (см. кривые 2a и 2b) видно, что в полидиметилсилоксане (для которого, $\angle O-Si-O \approx 109^\circ 30'$, а $\angle Si-O-Si \approx 150-160^\circ$ [26-28] наблюдаемое значение $f_{\text{енерг}}/f$ соответствует $\Delta E/kT = 0,9-1,2$, откуда $\Delta E = -600-800 \text{ кал/моль}$. При этом $(\bar{h}^2/\bar{h}^2_{\text{своб. вращ.}})^{1/2} \approx 1,1$ и $(\bar{\mu}^2/\bar{\mu}^2_{\text{своб. вращ.}})^{1/2} \approx \approx 1,1$, * что согласуется с опытом (экспериментальные значения равны соответственно 1,2 [29, 30] и $\sim 1,0$ [29]). Таким образом, положительный знак энергетической силы в полидиметилсилоксане естественным образом объясняется неравенством валентных углов в этой цепи и, вопреки мнению Циферри [17, 18], не требует для своей интерпретации специфических предположений об условиях внутреннего вращения.

Для полимеров с симметричными привесками и коррелированными конформациями соседних мономерных единиц [31] $\bar{h}^2 = (\bar{h}^2')/g$, где $(\bar{h}^2)'$

* \bar{h}^2 и средний квадрат дипольного момента $\bar{\mu}^2$ подсчитываются по уравнениям, полученным в работе [29].

не зависит от температуры, $f_{\text{энерг}}/f = -\Delta E/kT$, ΔE — средняя разность энергий между различными и одинаковыми конформациями мономерных единиц (предполагается, что каждая мономерная единица может находиться в двух конформациях, характеризуемых углами внутреннего вращения $+\varphi$, $+\mu$ и $-\varphi$, $-\mu$), так что

$$f_{\text{энерг}}/f = -\Delta E/kT \quad (6)$$

(см. кривую 3 на рисунке). Экспериментальные данные для полизобутилена указывают на то, что $\Delta E \approx 20 \text{ кал/моль}$ (см. рисунок, а также работу [16]). Значение $\Delta E \approx 0$ согласуется [32, 33] с экспериментальными данными о размерах молекул полизобутилена в растворе, а также с тем фактом, что размеры [34] и оптическая анизотропия [35] молекул полизобутилена слабо зависят от температуры.

Для изотактических полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$ также справедливо уравнение (6). При этом, как показывают соответствующие оценки [36—39], в этом случае $\Delta E > kT$, т. е. энергетическая сила должна быть значительной*. В синдиотактических полимерах типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ мономерные единицы могут находиться в *транс*-конформации (1) ($\varphi' = \varphi'' = 0^\circ$) и в свернутой конформации (2) ($\varphi' = \varphi'' = -120^\circ$) причем $E_{12} = E_{21} \approx E_{11}$, а $E_{22} \gg E_{11}$ [40]. Раскладывая уравнение для \bar{h}^2 синдиотактических полимеров [40] в ряд по малым параметрам $\Delta E/kT$ ($\Delta E = E_{12} + E_{21} - 2E_{11}$) и $\exp(-\Delta E'/kT)$ ($\Delta E' = E_{22} - E_{11}$), получаем (для тетраэдрических валентных углов):

$$\frac{f_{\text{энерг}}}{f} = -\frac{3\sqrt{5} + 4}{60} \cdot \frac{\Delta E}{kT} - \frac{2\sqrt{5} + 4}{5} e^{-\Delta E'/kT} + \dots \quad (7)$$

Таким образом, энергетическая сила и в этом случае отрицательна (если $\Delta E > 0$), однако, ввиду малости $\Delta E/kT$ и $\exp(-\Delta E'/kT)$ она (для неполярных полимеров) составляет весьма малую часть полной упругой силы.

Для диеновых полимеров (натуральный каучук, GR-S) качественная интерпретация экспериментальных данных может быть проведена на основе уравнения для \bar{h}^2 полидиеновой цепи, полученного в работе [41]. Положим, вслед за авторами работы [41], что в натуральном каучуке $\eta_1 = -1$, а $\eta_2 = \eta_3 = -\eta_4 = \eta$. Здесь $\eta_k = \cos \varphi_k$ (углы φ_k отсчитываются от *транс*-положения звеньев), а номера 1, 2, 3 и 4 относятся соответственно к вращениям вокруг связей $-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-$, $=\text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)=$. Действительно, можно ожидать, что η_4 будет иметь знак, противоположный η_2 и η_3 (так как при вращении вокруг связи 4 *транс*-положение звеньев энергетически менее выгодно, чем *цик*-положение). Положив (для целей оценки) $\eta = (1-g)/(1+2g)$, где $g = \exp(-\Delta E/kT)$, можно построить кривую зависимости $f_{\text{энерг}}/f$ от $\Delta E/kT$ (кривая 4 на рисунке). Мы видим, что в этом случае энергетическая сила в соответствии с опытом оказывается положительной, причем ее экспериментальному значению отвечает $\Delta E \approx 450 \text{ кал/моль}$ (последней цифре нельзя, разумеется, придавать количественное значение). Интересно, что при других предположениях о соотношении между η_2 , η_3 и η_4 (например, $\eta_2 = \eta_3 = \eta_4 \neq 0$ или $\eta_2 = \eta_4 \approx 0$, а $\eta_3 \neq 0$) энергетическая сила оказывается отрицательной. Следовательно, термомеханические свойства натурального каучука, по-видимому, качественно подтверждают предположение [41] о специфических условиях внутреннего враще-

* Надо иметь в виду, что уравнение (6) основано на поворотно-изомерном механизме гибкости цепей, который, как показано в работах [36—39], осуществляется в таких полимерах, как полистирол или полипропилен. В изотактических полимерах с очень массивными боковыми группами можно ожидать, что $\Delta E \gg kT$ и гибкость цепи будет определяться главным образом крутильными колебаниями, что приведет к не-большой энергетической упругой силе.

ния вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$. Вместе с тем не исключена, разумеется, возможность и другого объяснения положительного знака энергетической упругой силы в натуральном каучуке, основанная на учете корреляции между вращениями вокруг соседних связей. В этом последнем случае можно ожидать положительного знака $f_{\text{анерг}}$ не только в полизопрене, но и в полибутадиене.

2. Зависимость инфракрасных спектров от растяжения

Непосредственным доказательством поворотной изомеризации макромолекул при растяжении является серия работ Волчка, Никитина и Волькенштейна [42—45], а также других авторов [46, 47] по исследованию растяжения полимеров методом поляризованных инфракрасных спектров. В этих работах было обнаружено значительное изменение интенсивности некоторых полос при растяжении ряда полимеров, что авторы объясняют поворотной изомеризацией, происходящей в цепях при их растяжении.

В работе [6] автор предложил количественную теорию зависимости интенсивности инфракрасных полос полимеров от растяжения, согласно которой относительное изменение интенсивности полосы, принадлежащей свернутому поворотному изомеру, равно

$$\Delta(\alpha) = \frac{D_0 - D(\alpha)}{D_0} = A \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right), \quad (8)$$

где

$$A = -\frac{\varepsilon T}{6mu_0} \cdot \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} \approx \frac{1}{N} \cdot \frac{kT}{u_0} T \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT}, \quad (9)$$

m — число мономерных единиц в активной части сетки в единице объема образца, u_0 — энергия внутреннего вращения, приходящаяся на одну мономерную единицу, ε — модуль упругости образца, а N — число звеньев в цепи, соединяющей два соседних узла сетки ($\varepsilon/6mkT \approx 1/N$). В работе [6] были получены выражения для A для цепей с симметричными привесками и изотактических цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$.

Для синдиотактической цепи типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, пользуясь уравнением для \bar{h}^2 [40] и учитывая, что для такой цепи (в рассматриваемом приближении):

$$u_0 = kT^2 \frac{\partial \ln \lambda}{\partial T} = \frac{2}{(V^5+1)V^5} \Delta E + \frac{\sqrt[5]{5}-1}{(V^5+1)V^5} e^{-\Delta E'/kT} \Delta E' + \dots \quad (10)$$

(λ — максимальное собственное число матрицы второго порядка, элементы которой равны $\exp(-\Delta E_{ik}/kT)$), получаем:

$$A \simeq \frac{1}{N} \cdot \frac{\frac{3\sqrt[5]{5}-4}{60} \Delta E + \frac{2\sqrt[5]{5}+4}{5} e^{-\Delta E'/kT} \Delta E' + \dots}{\frac{2}{(V^5+1)V^5} \Delta E + \frac{\sqrt[5]{5}-1}{(V^5+1)V^5} e^{-\Delta E'/kT} \Delta E' + \dots}. \quad (11)$$

Если $\Delta E \gg \exp(-\Delta E'/kT) \Delta E'$ как это, по-видимому, имеет место в обычных синдиотактических полимерах, то $A \simeq 0,15/N$, а если $\Delta E \ll \ll \exp(-\Delta E'/kT) \Delta E'$, то $A \simeq 10/N$. Напомним, что для других типов цепей, рассмотренных в работе [6], $A \approx 1/N$ (при обычных разностях энергий между поворотными изомерами). Следовательно, в синдиотактических полимерах изменение интенсивности полос инфракрасного спектра при растяжении должно быть в зависимости от соотношения между ΔE

и $\exp(-\Delta E'/kT)\Delta E'$, либо на порядок меньше, либо на порядок больше, чем в других полимерах (как уже говорилось, для обычных полимеров первая возможность представляется более вероятной).

Подчеркнем, что и в этом случае, как и в уравнениях для A других типов цепей, полученных нами ранее [6], A не стремится к нулю при уменьшении разности энергий между поворотными изомерами. Это естественно, так как если поворотные изомеры спектроскопически отличаются друг от друга, то изменение инфракрасного спектра при растяжении должно иметь место и при равенстве энергий поворотных изомеров*.

3. Зависимость теплоемкости от растяжения

Волькенштейном и автором [4] было показано, что теплоемкость полимерной цепи при постоянной длине должна уменьшаться при растяжении цепи, так как часть теплоемкости макромолекулы связана с процессом поворотной изомеризации, а фиксирование длины растянутой цепи накладывает ограничение на возможные наборы поворотных изомеров, уменьшая поворотную изомеризацию при нагревании. Рассмотрим изменение теплоемкости при растяжении блочных полимеров. Внутримолекулярная энергия полимерных цепей в растянутом образце равна [6]:

$$U(\alpha) = U_0 + \frac{1}{2} K k T^2 \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (12)$$

(K — константа, равная по порядку величины числу цепей в активной части сетки [1]), откуда

$$C_{V,L} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V,L} = C_V^0 - \frac{1}{2} K k T \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) . \quad (13)$$

$$\left[T \left(\frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} \right)^2 - 2 \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} - T \frac{d^2 \ln \bar{h}^2}{dT^2} \right]$$

(C_V^0 — значение C_V в нерастянутом образце). Для простейших моделей полимерных цепей уравнение (13) принимает следующий вид: а) цепь с симметричными привесками и независимыми вращениями вокруг соседних звеньев (поворотные изомеры $0, \pm 120^\circ$)

$$C_{V,L} = C_V^0 - K k \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{2-g}{(2+g)^2} ; \quad (14)$$

б) цепь с симметричными привесками и поворотными изомерами мономерных единиц $(+\varphi, +\varphi)$ и $(-\varphi, -\varphi)$, а также изотактическая цепь типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$:

$$C_{V,L} = C_V^0 - \frac{1}{2} K k \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 ; \quad (15)$$

в) неполярная синдиотактическая цепь типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$: $C_{V,L} \approx C_V^0$ (если ограничиться, как мы делали это выше, членами, линейными относительно ΔE и $\Delta E' \cdot \exp(-\Delta E'/kT)$).

Уравнения (14) и (15) показывают, что теплоемкость блочного полимера при постоянной длине должна уменьшаться при растяжении образца. Изменение теплоемкости (при $\Delta E \sim kT$) по порядку величины равно (в расчете на единицу объема образца) $|\Delta C_V| \sim K k \alpha^2 / V \sim \varepsilon \alpha^2 / T$.

* Отсюда следует, в частности, что инфракрасный спектр аморфного полимера может меняться при растяжении и в том случае, когда он не меняется при изменении температуры.

Так как $\varepsilon \sim 10^{-2} T$, кг/см^2 , то $|\Delta C_V| \sim 10^{-2} \alpha^2 \text{ кг/см}^2 \cdot \text{град} \sim 10^{-4} \alpha^2 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$. Следовательно, при $\alpha \sim 10$ $|\Delta C_V| \sim 10^{-2} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$, т. е. на порядок превышает погрешность опыта. Отметим для сравнения, что в нерастянутом образце внутримолекулярная теплоемкость, связанная с поворотной изомеризацией, равна (для цепи с поворотными изомерами 0, $\pm 120^\circ$)

$$C_0 = \frac{dU_0}{dT} = NGk \frac{2g}{(1+2g)^2} \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2. \quad (16)$$

Так как $G \approx K$, то в расчете на 1 см^3 образца $C_0 \sim 10^{-2} N \text{ кг/см}^2 \cdot \text{град} \sim 10^{-4} N \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$. При $N \sim 10^2 - 10^3$ $C_0 \sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$. Следовательно, изменение теплоемкости при растяжении может быть сравнимо с полной величиной той части теплоемкости, которая обусловлена поворотной изомеризацией.

Практически теплоемкость измеряется, конечно, не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, но изменения этих величин при растяжении легко связать друг с другом. Из уравнения (12), пользуясь тем, что $K \sim V^{2/3}$ [1], получаем;

$$C_{V,L} - C_V^0 = C_{p,L} - C_p^0 - KkT^2 \frac{d \ln \frac{h^2}{\beta L}}{dT} \frac{\beta_L}{\alpha}. \quad (17)$$

Разность между $|\Delta C_V|$ и $|\Delta C_p|$ имеет таким образом порядок величины $KkT\beta/\alpha$, т. е. меньше $|\Delta C_V|$ в $\alpha^3/\beta T \approx 10\alpha^3$ раз ($\beta \sim 5 \cdot 10^{-4}$). Следовательно, уже при $\alpha \approx 2$ с достаточной степенью точности можно считать, что $\Delta C_V \approx \Delta C_p$.

Выводы

1. Изменение поворотно-изомерной структуры макромолекул при их растяжении находит свое отражение в различных свойствах блочных полимеров: появлении энергетической силы, изменении инфракрасных спектров и уменьшении теплоемкости (при постоянной длине) при растяжении.

Указанные эффекты могут быть использованы для количественного исследования условий внутреннего вращения в макромолекулах.

2. Полученные Флори и его сотрудниками экспериментальные данные об энергетических эффектах, сопровождающих растяжение ряда полимеров, могут быть количественно интерпретированы на основе современных представлений о внутреннем вращении в макромолекулах. Эти представления объясняют положительный знак энергетической силы в полидиметилсиликсане, а также предсказывают, что в изотактических полимерах внутримолекулярные энергетические эффекты должны быть значительно больше, чем в синдиотактических. Разности энергий между поворотными изомерами, определенные термомеханическим путем, совпадают с ожидаемыми на основании свойств макромолекул в растворе.

3. Изменение инфракрасных спектров при растяжении синдиотактических полимеров должно быть либо на порядок меньше, либо на порядок больше, чем в изотактических полимерах или полимерах с симметричными привесками (в зависимости от соотношения между энергиями различных поворотных изомеров), причем для большинства полимеров более вероятной представляется первая возможность.

4. Растяжение блочного полимера должно сопровождаться уменьшением его теплоемкости (при постоянной длине) на величину, которая при больших растяжениях может на порядок превышать погрешность опыта.

Измерение этого эффекта также позволит определить разности энергий между поворотными изомерами цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
2. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 91, 1313, 1953.
3. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 25, 649, 1955.
4. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 25, 662, 1955.
5. M. V. Volkenstein, O. B. Ptitsyn, Mezinárodní symposium makromolekulární chemie, Praha, 9—15 IX 1957, Documentation, 1, № 44.
6. О. Б. Птицын, Физика твердого тела, 1, 923, 1959.
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Физика твердого тела, Сб. статей, 1, 259, 1959.
8. P. Flory, C. Hooeve, A. Ciferri, J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
9. D. Elliot, S. Lippmann, J. Appl. Phys., 16, 50, 1945.
10. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 42, 585, 1946.
11. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
12. L. Wood, F. Roth, J. Appl. Phys., 15, 781, 1944.
13. T. N. Khasanovich, J. Appl. Phys., 30, 948, 1959.
14. P. Flory, A. Ciferri, C. Hooeve, J. Polymer Sci., 45, 235, 1960.
15. P. Flory, Trans. Faraday Soc., 57, 829, 1961.
16. A. Ciferri, C. Hooeve, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
17. A. Ciferri, J. Polymer Sci., 45, 528, 1960.
18. A. Ciferri, Trans. Faraday Soc., 57, 846, 1961.
19. F. Roth, L. Wood, J. Appl. Phys., 15, 749, 1944.
20. P. Flory, A. Ciferri, R. Chiang, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1023, 1961.
21. A. Ciferri, Trans. Faraday Soc., 57, 853, 1961.
22. N. Sheppard, G. Szasz, J. Chem. Phys., 17, 86, 1949.
23. И. И. Новак, Ж. техн. физ., 24, 18, 1954; 25, 1854, 1955.
24. С. Ноеуве, J. Chem. Phys., 35, 1266, 1961.
25. А. А. Чисторазум, Докл. АН СССР, 89, 999, 1953.
26. W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr., 92, 82, 1935; 96, 454, 1937.
27. D. Sauer, D. Mead, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1794, 1946.
28. R. Curl, K. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2371, 1958.
29. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Е. А. Соколова, Высокомолек. соед., 1, 862, 1959.
30. P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
31. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 29, 523, 1959.
32. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2762, 1957.
33. С. Ноеуве, J. Chem. Phys., 32, 888, 1960.
34. C. Bawn, R. Patel, Trans. Faraday Soc., 52, 1669, 1956.
35. R. Stein, E. Holmes, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 14, 143, 1954.
36. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 1048, 1959.
37. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Mak. Chem., 39, 238, 1960.
38. P. Corradini, G. Allegra, Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci. fis., mat., e natur. Sez. I, 30, 516, 1961.
39. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 279, 1963.
40. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.
41. Au — Chin Tang, Ju — Chuang Liu, J. Chin. Chem. Soc., 18, 110, 1951.
42. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физ., 25, 2486, 1955.
43. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, М. В. Волькенштейн, Труды X совещания по спектроскопии, Изд. Львовск. ун-та, 1, 411, 1957.
44. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физ., 28, 1753, 1958.
45. Б. З. Волчек, Ж. Н. Роберман, Высокомолек. соед., 2, 1157, 1960.
46. T. Shimamoto, S. Tsuchiya, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 30, 1365, 1959.
47. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 497, 1959.

INTERNAL ROTATION IN POLYMER CHAINS AND THEIR PHYSICAL
PROPERTIES. XIX. ROTATIONAL ISOMERIZATION OF POLYMER MOLECULES
DURING STRETCH AND METHODS OF ITS INVESTIGATION

O. B. Ptitsyn

S u m m a r y

Experimental methods for investigating rotational isomerization of macromolecules during their stretching are considered. The experimental data of Flory and co-workers on the energy force in stretched polymers has been shown to be capable of quantitative interpretation on the basis of modern concepts regarding internal rotation in molecules. In particular these concepts explain the positive sign of the energy force in polydimethylsiloxane. They also predict much greater energy force in isotactic than in syndiotactic polymers. The energy differences between rotational isomers obtained by the thermomechanical method coincide with the values expected from the solution properties of macromolecules. A short survey of the spectroscopical evidence of the rotational isomerization of macromolecules during stretch is given. It has been shown that stretching should affect the infrared spectrum of syndiotactic polymers much less than that of isotactic chains or of molecules with symmetrical side groups. A third method is proposed for investigation of rotational isomerization. This is based on the theoretically predicted diminution in heat capacity of the polymer (at constant length) during stretch. For highly stretched polymers the effect can be by an order of magnitude higher than the experimental errors.