

УДК 678.01:53+678.742

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Н. Н. Борисова

Как указывалось ранее [1, 2], механизм гибкости полимерной цепи в растворе можно объяснить в рамках теории поворотной изомерии [3]; крутильные колебания [4] играют второстепенную роль. Подтверждением этого положения может служить соответствие средних размеров цепи и энергетической упругой силы, рассчитанных в предположении поворотно-изомерного механизма, с их экспериментальными значениями. В работе Хуве [5] был произведен расчет этих величин для полиэтилена в предположении, что в нем могут осуществляться следующие устойчивые конформации: 1) транс-транс (TT), 2) транс-свернутая (TG), 3) свернутая — свернутая (G^+G^+ — конформации, отвечающие одинаковым направлениям вращения вокруг соседних связей; G^+G^- — конформации, отвечающие противоположным направлениям вращения).

Были приняты следующие значения энергии для указанных конформаций:

$$E_{TT} = E_{GT} = 0$$

$$E_{G+G^+} = E_{TG} = 0,5 \text{ ккал/моль}$$

$$F_{G+G^-} = \varepsilon = 2,3 - 2,7 \text{ ккал/моль.}$$

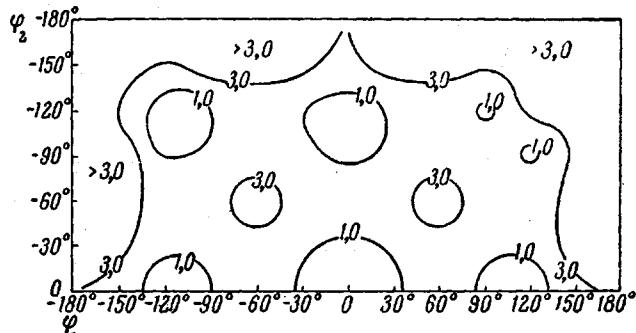
Величина ε подбиралась так, чтобы согласовать теоретически рассчитанные значения средних размеров и упругой силы с экспериментальными. С целью непосредственной проверки указанных значений энергии, а следовательно, доказательства поворотно-изомерного механизма гибкости цепи полиэтилена в данной работе был произведен расчет энергии внутреннего вращения. Был использован полуэмпирический метод, описанный в работах [1, 6]. На рисунке представлена зависимость энергии внутреннего вращения, приходящейся на одну мономерную единицу полиэтилена, от углов поворота вокруг двух соседних звеньев (φ_1 и φ_2). Расчет производили при тетраэдрических валентных углах; в скобках приводятся значения

Энергии устойчивых конформаций полиэтилена

Конформации	Взаимодействия 1-го и 2-го порядка (энергия в ккал/моль)		Взаимодействия 3-го порядка (энергия в ккал/моль)		Общая энергия, ккал/моль		Угол свернутой конформации*
	тетраэдрический	112°	тетраэдрический	112°	тетраэдрический	112°	
TT	0	0	0	0	0	0	120°
GT	0,3	0	0	0	0,3	0	120°
G^+G^+	{ 0,2 —	0 —	~1,2 —	— 0,6	1,4 —	— ~0,6	120° 110°
TG	{ 0,3 —	0 —	1,2 —	— 0,6	1,5 —	— 0,6	120° 110°
G^+G^-	{ ~3,0 —	~3,0 1,9	~3,0 —	~3,0 0,6—0,8	~6,0 —	~6,0 2,5—2,7	120° 100°

* Валентный угол в цепи 112°.

энергии в районе минимумов при валентном угле 112° (экспериментальное значение валентного угла в цепи полиэтилена [7]). На рисунке учтены только взаимодействия 1-го порядка (стericеские и эффект ориентации связей) и 2-го порядка. Для областей минимумов, определенных из рисунка, был произведен дополнительный учет взаимодействий 3-го порядка. Расчет показывает, что взаимодействия 3-го порядка, хотя и значительны по величине, слабо зависят от угла φ_3 при данных φ_1 и φ_2 , а потому могут быть учтены в среднем как дополнительный вклад в энергию взаимодействия



Энергия взаимодействий 1-го и 2-го порядка, приходящаяся на одну мономерную единицу полиэтилена.

Цифры на рисунке — значения энергии в ккал/моль

1-го и 2-го порядка. Как видно из таблицы, последовательность G^+G^- является энергетически резко невыгодной и осуществляется при угле поворота, равном не 120° , а 100° . Энергии конформаций GT и TG различаются за счет дополнительного учета взаимодействий 3-го порядка. Полученные значения энергий устойчивых конформаций вполне согласуются с величинами, использованными Хуве при расчете средних размеров и энергетической упругой силы полиэтилена. Поэтому можно считать, что проведенный расчет является непосредственным доказательством поворотно-изомерного механизма гибкости полиэтилена.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Т. М. Бирштейн за интерес к работе.

Научно-исследовательский
химический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступила в редакцию
10 IX 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 287, 1963.
- Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 1675, 1963.
- М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М., 1959.
- С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 1094, 1939.
- С. А. Ноеве, J. Chem. Phys., 35, 1266, 1961.
- Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, Ж. структ. химии, 2, 469, 1961.
- R. A. Bonham, L. S. Bartell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3491, 1959, R. A. Bonham, L. S. Bartell, D. A. Kohl, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4765, 1959.

CALCULATION OF THE INTERNAL ROTATION ENERGY OF POLYETHYLENE

N. P. Borisova

S u m m a r y

The energy of internal rotation per monomeric unit of polyethylene has been calculated with the aid of a semiempirical method described in previous reports. The energy of stable conformations has been estimated with account of third order interaction and is in good agreement with indirect experimental data. The results of the calculation confirm the concept of the rotation isomer mechanism of polymer chain flexibility.