

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 10

УДК 539.199

**ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ И
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЕДИНИЦЫ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ТИПА
 $(\text{CH}_2 - \text{CHR})_n$**

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский

В работе [1] были получены кинетические уравнения для средних проекций продольных и поперечных компонент дипольных моментов звеньев полимерной цепи на направление внешнего поля для объемных решеточных моделей цепи (кубической и тетраэдрической). Предполагалось, что движение цепи происходит путем перескоков участков цепи (кинетических единиц) из одной конформации в другую. Уравнения имеют вид

$$\frac{d}{dt} \vec{\xi} = T C \vec{\xi}, \quad (1)$$

где $\vec{\xi} = \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N$; ξ_i — средняя проекция единичного вектора \vec{e}_i , направленного по i -той С—С-связи (для продольных компонент дипольных

моментов), или единичного вектора $\vec{e}_\perp = \frac{[\vec{e}_{i-1}, \vec{e}_i]}{|[\vec{e}_{i-1}, \vec{e}_i]|}$, направленного

перпендикулярно к плоскости С—С—С (для поперечных компонент дипольных моментов); T — тензор подвижности, структура которого определяется геометрией и величиной выбранной кинетической единицы, ее начальной и конечной конформациями и высотой барьера, преодолеваемого при переходе; C — тензор силовых коэффициентов, который определяется равновесными среднестатистическими свойствами цепи, ее термодинамической гибкостью.

Наиболее реалистическим типом решетки является тетраэдрическая решетка. Именно для цепей на тетраэдрической решетке в ряде работ [2—6] предлагались различные варианты кинетических единиц. Выражения для тензоров подвижности этих единиц приведены в [5]. Конформации, характерные для указанных единиц, могут осуществляться в полиэтилене, динамические свойства которого и обсуждаются в [2—4]. В полиэтилене ответственными за диэлектрическую поляризацию являются не собственные дипольные моменты групп CH_2 , а дипольные моменты «примесных» групп (например $\text{C}=\text{O}$), которые могут находиться либо в скелете цепи, либо в боковых ответвлениях.

Простейшими полимерами с жесткими боковыми группами, обладающими собственным дипольным моментом, являются карбоцепные полимеры типа $(\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$, например поливинилхлорид, полипарахлорстиrol и т. д., характеризующиеся изо- или синдиотактическими последовательностями мономерных единиц. Из результатов рентгенографических измерений, а также экспериментальных и теоретических исследований статистических свойств этих полимеров [7, 8] следует, что их конформации, соответствующие минимумам внутримолекулярной потенциальной энергии, не укладываются строго на идеальную тетраэдрическую решетку. Напри-

мер, расчеты конформационной энергии для изотактического полипропиlena или его низкомолекулярного аналога 2,4-диметилпентана показывают, что при тетраэдрических валентных углах минимумы энергии смещаются на 15—20° от симметричных значений 0 и 120°.

Однако использование тетраэдрической модели во многих случаях существенно упрощает расчеты и, так как наблюдаемые отклонения от идеальной решетки не очень велики, возникает вопрос, существенны ли эти отклонения для динамических свойств молекул карбоцепных полимеров. Рассмотрим возможные типы кинетических единиц для моделей этих полимеров, расположенных на идеальной тетраэдрической решетке, которые могут давать вклад в диэлектрическую релаксацию. При переходе такой единицы из одной конформации в другую должен изменяться дипольный момент цепи. Кинетические единицы, не удовлетворяющие этому условию, могут участвовать в других типах высокочастотных релаксационных процессов: высокочастотной механической релаксации, ЯМР, деполяризации люминесценции.

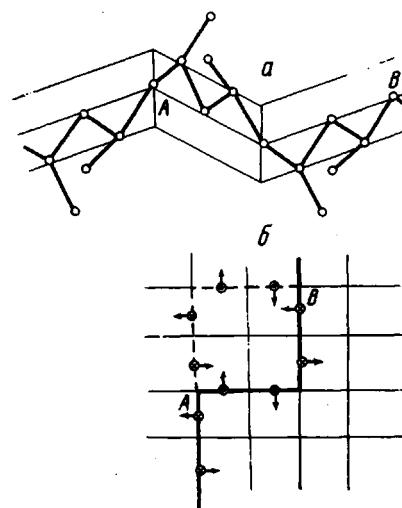


Рис. 1. Конформация TTG'G'TTG'G'TT в синдиотактической последовательности:

a — цепь на тетраэдрической решетке;
b — эквивалентная плоская квадратная решетка и расположение ее кинетической единицы (AB) из 8 звеньев

пях разрешены конформации (ϕ_1, ϕ_1) и $(-\phi_2, -\phi_1)$ [7—9]. На тетраэдрической решетке это соответствует конформациям $(0, 0^\circ)$ и $(-120, -120^\circ)$ для синдиотактических и $(0, 120^\circ)$ и $(-120^\circ, 0^\circ)$ для изотактических полимеров.

Стерические взаимодействия накладывают ограничения и на возможные последовательности конформаций мономерных единиц. Из-за сильного перекрывания ван-дер-ваальсовых объемов атомов водорода у групп CHR невозможен стык типа $(0, 120^\circ)$ $(-120, 0^\circ)$ в изотактическом полимере. Это не дает возможности рассматривать перескоки на идеальной тетраэдрической решетке для изотактических полимеров, поскольку кинетическая единица конечной длины должна иметь на одном из концов такой стык.

Согласно [7] такие стыки могли бы осуществляться за счет отклонений углов внутреннего вращения от значений 0, 120° и раскрытия валентных углов. В более поздней работе Флори [8] указывается, что такие отклонения тем не менее не достаточны для интерпретации наблюдаемых на опыте среднеквадратичных размеров макромолекул, и следует допустить существование внутри изотактической цепочки синдиотактических участков.

В синдиотактическом полимере свернутые изомеры всегда появляются в окружении *транс*-изомеров, т. е. всегда $(0, 0^\circ)$ $(-120, 120^\circ)$ $(0, 0^\circ)$. Эта цепь будет располагаться на плоскости (рис. 1) и ее отдельные зигзагообразные участки образуют между собой прямые углы. Такой цепи будет эквивалентна цепочка на плоской квадратной решетке. Дипольные моменты цепочки направлены перпендикулярно к векторам длин ее звеньев (рис. 1). Легко видеть, что в такой цепи возможны перестройки участков цепи при фиксировании их концов. Минимальный размер кинетической единицы в такой модели — 8 звеньев полимерной цепи или 4 звена эквивалентной

цепи (рис. 1, AB). Однако дипольный момент цепи не изменяется при взаимном переходе такой единицы и сходных с ней единиц большего размера. Другого же типа переходы в данной модели невозможны. Таким образом и для синдиотактических полимеров на идеальной тетраэдрической решетке нет диэлектрически активных кинетических единиц при изложенных выше стерических ограничениях.

В ряде работ [10, 11] высказывается предположение, что в твердых кристаллических или застеклованных образцах поливинилхлорида возникают локальные напряженные участки. В этих участках цепь может находиться в энергетически невыгодных поворотно-изомерных состояниях.

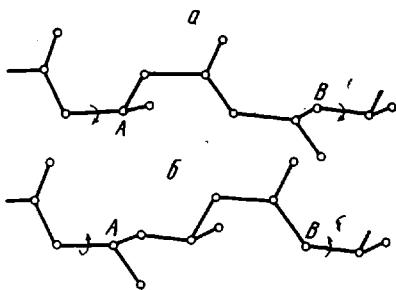


Рис. 2. Кинетическая единица из 5 звеньев (диэлектрически неактивная) в изотактической последовательности (AB): $a - (TGTGTG'TG) \rightleftharpoons b - (TG'TG'TGTG)$

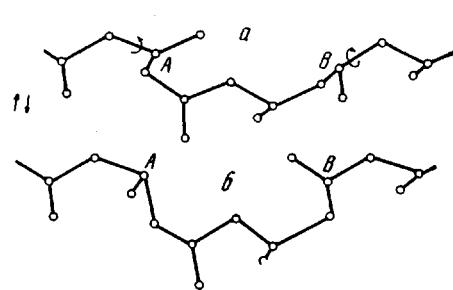


Рис. 3. Кинетическая единица из 6 звеньев в гетеротактической последовательности (синдико-изо-синдико-изо-синдико) (AB): $a - (TGTG'TTG'TTG) \rightleftharpoons b - (TTTGTG'TG'TT)$

В синдиотактическом полимере таким участком может быть $(0,0^\circ)$ ($0,120^\circ$), $(0,0^\circ)$, в изотактическом ($0,120^\circ$) ($0-120^\circ$) ($0,120^\circ$). Если допустить возможность таких конформаций, то для синдиотактического полимера можно предложить кинетическую единицу, состоящую из 24 звеньев, при повороте которой из конформации TGTGTTTTTTTG'G'TTTG'G'TTTTT в конформацию G'G'TTTTTTTTTG'G'TTTG'G'TTTTG меняется дипольный момент цепи (значок Т соответствует поворотному изомеру 0° , G и G' изомерам 120° и -120° соответственно). В изотактическом полимере при допущении вышеуказанной невыгодной конформации могут возникать кинетические единицы небольшого размера (например единица, предложенная Шацким [2]) (рис. 2), но эти единицы оказываются диэлектрически неактивными. Таким образом для синдио- и изотактических последовательностей в полимерах типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ в рамках идеальной тетраэдрической решетки не удается найти диэлектрически активных кинетических единиц достаточно малого размера ($\sim 8-10$ звеньев).

В гетеротактических участках полимеров возможен более богатый выбор различных последовательностей конформаций мономерных единиц. Анализ показывает, что в таких участках возможно существование достаточно коротких кинетических единиц, диэлектрически активных, даже если оставаться в рамках идеальной тетраэдрической решетки. Так, например, возможна кинетическая единица, предложенная Пеххольдом [6] (рис. 3), хотя приходится допустить наличие напряженных конформаций. На возможность того, что наиболее подвижными участками в цепях полимеров являются стыки изо- и синдиотактических последовательностей, указывалось в [9].

Следовательно, для стереорегулярных последовательностей карбоцепных полимеров не удается найти диэлектрически активных единиц достаточно малого размера ($8-10$ звеньев), если ограничиваться рамками идеальной тетраэдрической решетки. Такие единицы, возможно, осуществляются в реальных полимерах за счет отклонений от тетраэдрической решетки. Однако для рассмотрения таких цепей теория, развитая в [1],

для идеальной тетраэдрической решетки становится неприменимой. В приложении теория [1] обобщается на случай, когда переходы могут происходить между произвольными конформациями. В этом случае уже не требуется дискретного набора ориентаций звеньев цепи в пространстве. Более общая модель, которая включает частный случай и решеточную модель, позволяет рассматривать более широкий класс движений.

Эта модель позволяет рассматривать и такие переходы, когда преодолевается потенциальный барьер только в одном звене, а остальные звенья совершают малые колебания так, чтобы концы кинетической единицы оставались фиксированными. При переходах кинетических единиц, рассмотренных нами выше, происходит преодоление двух и более потенциальных барьеров внутреннего вращения. Для оценки частоты такого перехода можно использовать известные соотношения [12]

$$w = w_0(U) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (2)$$

где $U = \sum_i U_i$, U_i — высота i -того потенциального барьера, преодолеваемого при перескоке, а $w_0(U)$ — более слабая функция от U .

Из данных по диэлектрической релаксации растворов полимеров с жесткими боковыми радикалами (поливинилхлорид, поливинилбромид, полипарахлорстирол) [13—15] следует, что энергии активации для диэлектрически активных движений не превышают 5—6 ккал/моль. Если учесть, что для используемых растворителей энергия активации вязкого течения составляет 2 ккал/моль, то внутренней вклад в энергию активации становится еще меньше ~3—4 ккал/моль. Между тем оценка барьеров внутреннего вращения в модельных низкомолекулярных соединениях с вращением вокруг С—С-связей из термодинамических данных, поглощения ультразвука, радиоспектроскопии [16—19], а также расчеты внутримолекулярной потенциальной энергии, даже для полимеров с менее нагруженными боковыми группами (полистилен, полипропилен) [20—25] показывают, что $U_{\text{вн}} \geq 3—5$ ккал/моль. Поэтому при преодолении двух и более барьеров внутримолекулярный вклад должен был бы превышать 6—10 ккал/моль. Отсюда следует возможность того, что однобарьерные переходы могут быть существенны в диэлектрической релаксации растворов полимеров.

Можно оценить частоту однобарьерного перескока с подстраиванием примыкающих звеньев цепи на более простой модели цепочки плоских упруго-связанных ротаторов, способных преодолевать взаимные потенциальные барьеры. Если предположить, что угловые смещения ротаторов за счет крутильных колебаний убывают экспоненциально $\theta_{\pm i} = \theta_{\pm i} \gamma^{|i|}$ по мере удаления от выделенной пары « I » и « $-I$ », совершающей перескок (на угол π) друг относительно друга, то частота перескока $w(\gamma)$, минимизированная по различным значениям γ , оказывается равной

$$w_{\text{мин}} \cong w_0 \frac{kT}{U_0} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right), \quad (3)$$

где U_0 — высота барьера, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $w_0 \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right)$ — вероятность однобарьерного перескока для

выделенной пары ротаторов, не взаимодействующих с «хвостом». При минимизации $w(\gamma)$ учитывается то обстоятельство, что уменьшение γ , т. е. увеличение быстроты экспоненциального спада, приводит, с одной стороны, к уменьшению диссипации энергии за счет вязкого трения хвостов цепоч-

ки, а с другой — к увеличению дополнительно преодолеваемого барьера из-за энергии крутильных колебаний (при увеличении относительной деформации цепочки роторов).

Окончательный вывод о сравнительной роли отклонений от идеальной решетки, подвижных конформаций в гетеротактических последовательностях и однобарьерных перескоков в диэлектрической релаксации полимеров с жесткими боковыми группами может быть сделан только после сопоставления экспериментальных данных по подвижности индивидуальных макромолекул с разной степенью стереорегулярности.

Выводы

1. Рассмотрены кинетические единицы, которые могут реализоваться в изо- и синдиотактических полимерах вида $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ и располагаются на идеальной тетраэдрической решетке. Эта решетка часто используется в расчетах статистических и динамических свойств полимеров. Конформационный анализ показывает, что для полимеров указанного типа не удается найти диэлектрически активных кинетических единиц достаточно малого размера, если оставаться в рамках идеальной решетки. Предполагается, что за переходы в реальных полимерах могут быть ответственны кинетические единицы, конформации которых не укладываются строго на идеальную тетраэдрическую решетку, что соответствует результатам экспериментальных и теоретических исследований равновесных свойств карбокцептных полимеров.

В гетеротактических последовательностях существует возможность образования подвижных диэлектрически активных кинетических единиц даже на идеальной решетке.

2. Кроме «дискретных» переходов, связанных с перескоками через два или более потенциальных барьера, возможны «однобарьерные» переходы с крутильно-колебательным подстраиванием звеньев цепи и дана оценка частоты этих переходов.

3. В Приложении рассмотрено обобщение теории тензора подвижности, развитой авторами ранее, на более общий тип кинетических единиц, не ограниченный движением на идеальной тетраэдрической решетке.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Тензор подвижности для кинетических единиц произвольной структуры. Ориентация в пространстве любого звена цепи с валентным углом α может изменяться за счет перехода группы с d звеньями, из конформации, характеризуемой углами внутреннего вращения $(\varphi_1, \dots, \varphi_{d+2})$, в конформацию $(\varphi'_1, \dots, \varphi'_{d+2})$ и обратно. Концы этой группы (кинетической единицы) остаются фиксированными при переходе. В отличие от случая, рассмотренного в работе [1], предполагается, что каждое звено может иметь произвольную ориентацию относительно лабораторной системы координат, и не накладывается никаких ограничений на значения углов $(\varphi_1, \dots, \varphi_{d+2})$ и $(\varphi'_1, \dots, \varphi'_{d+2})$, кроме условия неподвижности концов кинетической единицы

$$\sum_{i=1}^d \{A_i(\varphi)\}_{sk} = \sum_{i=1}^d \{A_i(\varphi')\}_{sk} \quad (k = 1, 2, 3), \quad (\text{п.1})$$

где $\{A_i(\varphi)\}_{sk}$ — элементы матрицы внутреннего вращения

$$A_i(\varphi) = \prod_{j=1}^i A(\varphi_j) \quad (\text{п.2})$$

$$A_i(\varphi') = \prod_{j=1}^i A(\varphi'_j),$$

а матрица $A(\varphi_j)$ есть матрица перехода от системы координат, связанной с $(j-1)$ -ым звеном к системе координат j -того звена

$$A(\varphi_j) = \begin{vmatrix} -\cos \varphi_j \sin \alpha & \sin \varphi_j \cos \alpha & -\sin \alpha \\ -\sin \varphi_j & -\cos \varphi_j & 0 \\ -\cos \varphi_j \sin \alpha & \sin \varphi_j \sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix} \quad (\text{п.3})$$

Частота перехода для такой кинетической единицы $w(\varphi_c, \dots | \varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_{d+2}) \rightarrow \rightarrow |\varphi'_1, \varphi'_2 \dots \varphi'_{d+2} | \varphi_{d+3} \dots \varphi_{d+k+2})$ зависит от $2k$ углов внутреннего вращения, характеризующих конформации k соседей справа и слева от кинетической единицы.

Кинетические уравнения для средних проекций продольных и поперечных компонент дипольных моментов звеньев на направление внешнего поля имеют вид (1). Тогда для нашей кинетической единицы тензор подвижности имеет структуру, сходную с выражением, предложенным в [1]

$$T_{ik} = \frac{b\bar{w}}{kT} \left[C_0 \delta_{ik} + \sum_{m=1}^d C_m (\delta_{i,k-m} + \delta_{i,k+m}) \right], \quad (\text{п.4})$$

где b — постоянная, $\delta_{i,k}$ — символ Кронекера, а коэффициенты C_m по-разному зависят от структуры кинетической единицы для случаев продольных и поперечных компонент.

Для продольных компонент имеем

$$C_m = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^{d-m} (A_i(\varphi) - A_i(\varphi'))_{3k} (A_{i+m}(\varphi) - A_{i+m}(\varphi'))_{3k} \quad (\text{п.5})$$

Коэффициенты C_m связаны условием, вытекающим из (п. 1)

$$C_0 + 2 \sum_{m=1}^d C_m = 0 \quad (\text{п.6})$$

Выражение (п. 5) может быть переписано в таком виде:

$$C_m = \sum_{i=1}^{d-m} (\vec{r}_i, \vec{r}_{i+m}), \quad (\text{п.7})$$

где \vec{r}_i — радиус-вектор, соединяющий начальное и конечное положения i -того атома кинетической единицы. Для поперечных компонент

$$C_m = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^{d-m+1} (A_i(\varphi) - A_i(\varphi'))_{2k} (A_{i+m}(\varphi) - A_{i+m}(\varphi'))_{2k} \quad (\text{п.8})$$

Как и в [1], \bar{w} имеет смысл средней вероятности перехода, усредненной по всем возможным конформациям соседей кинетической единицы справа и слева по цепи

$$\begin{aligned} \bar{w} = & \sum_{\substack{(\varphi_{-k}, \dots, \varphi_{-1}) \\ (\varphi_{d+3}, \dots, \varphi_{d+k+2})}} w(\varphi_{-k} \dots \varphi_{-1} | \varphi_1 \dots \varphi_{d+2}) \rightarrow \\ & \rightarrow |\varphi'_1 \dots \varphi'_{d+2} | \varphi_{d+3} \dots \varphi_{d+k+2}) f(\varphi_{-k}, \dots, \varphi_{-1}, \varphi_1, \dots, \\ & \quad \varphi_{d+2}, \varphi_{d+3} \dots \varphi_{d+k+2}), \end{aligned} \quad (\text{п.9})$$

где $f(\varphi_{-k} \dots \varphi_{d+2} \dots \varphi_{d+2+k})$ — равновесная парциальная функция распределения $[d+2(1+k)]$ -го порядка, дающая вероятность осуществления конформации $(\varphi_{-k} \dots \varphi_{d+2+k})$.

Если в цепи происходит несколько переходов различных кинетических единиц, то, полагая в первом приближении эти переходы независимыми, получим

$$T_{ik} = \frac{b}{kT} \sum_{j=1}^l \bar{w}_j \left[C_0^{(j)} \delta_{ik} + \sum_{m=1}^{d(j)} C_m^{(j)} (\delta_{i,k-m} + \delta_{i,k+m}) \right] \quad (\text{п.10})$$

Переходя к непрерывному случаю, можно написать

$$T_{ik} = \frac{b}{kT} \sum_{d=1}^N \int_{\begin{pmatrix} \varphi_1, \dots, \varphi_{d+2} \\ \varphi'_1, \dots, \varphi'_{d+2} \end{pmatrix}} \bar{w}(|\varphi_1, \dots, \varphi_{d+2}| \rightarrow |\varphi'_1 \dots \varphi'_{d+2}|) \{C_0(\varphi, \varphi') \delta_{ik} + \\ + \sum_{m=1}^d C_m(\varphi, \varphi') [\delta_{i, k-m} + \delta_{i, k+m}] \} d\varphi_1 \dots d\varphi_{d+2} d\varphi'_1 \dots d\varphi'_{d+2}, \quad (\text{п.11})$$

где N — число звеньев в цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
2. T. F. Schatzki, J. Polymer Sci., 57, 496, 1962.
3. R. F. Boyer, Rubber Revs., 34, 1303, 1963.
4. Т. Ф. Шацки, в кн. «Переходы и релаксационные явления в полимерах», изд-во «Мир», 1968, стр. 156.
5. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Физика твердого тела, 11, 1717, 1969.
6. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woegner, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 189, 14, 1963.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
8. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, N. Y., 1969.
9. T. Shimanouchi, J. Pure and Appl. Chem., 12, 587, 1966.
10. S. Krimm, S. Enomoto, J. Polymer Sci., A2, 669, 1964.
11. S. Krimm, J. Shipman, U. K. Folt, A. R. Berens, J. Polymer Sci., B3, 275, 1965.
12. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
13. L. de Broeckere, M. Mandel, Advances Chem. Phys., 1, 77, 1958.
14. M. Kryszewsky, J. Marchal, J. Polymer Sci., 29, 103, 1958.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A9, 2267, 1967.
16. J. A. Chen, A. A. Petrauskas, J. Chem. Phys., 30, 304, 1959.
17. T. H. Thomas, E. Wyn-Jones, W. J. Onville-Thomas, Trans. Faraday Soc., 65, 974, 1969.
18. Дж. Лэмб, в кн. «Физическая акустика. Свойства газов, жидкостей и растворов», под ред. У. Мэзона, изд-во «Мир», 1968, гл. IV.
19. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, изд-во АН СССР, 1955.
20. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., 58, 1191, 1962.
21. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., 39, 238, 1960.
22. P. de Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
23. P. de Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, Nuovo cimento, 26, 616, 1962.
24. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 279, 1963.
25. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 6, 1234, 1964.

ROTATORY-ISOMERIC MECHANISM OF MOTION AND KINETIC UNITS IN MACROMOLECULES OF $-(\text{CH}_2 - \text{CNR}-)_n-$ TYPE

Yu. Ya. Gotlib, A. A. Darinskii

Summary

For the model of the chain on ideal tetrahedral lattice, it has been shown that in *iso*-and *syndiotactic* polymers of $-(\text{CH}_2 - \text{CHR}-)_n$ -type dielectrically active kinetic units of small enough size (8–10 units), which can jump one to the other stable conformations at fixation of the rest of the chain, are absent. They can exist in the heterotactic sequences. Relatively small kinetic units can arise due to deviations from the ideal lattice. The mechanism of one-barrier jump at rotation around one of the links with simultaneous arrangement of the rest ones is discussed. The frequency of such a jump for the simple model of the chain of plane elastically-bounded rotators is estimated. In the appendix mobility tensor for the arbitrary kinetic unit is derived.