

УДК 541.64:539.199

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ЭНЕРГИЯМ КОГЕЗИИ ИХ СЕГМЕНТОВ

*Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г.,
Коршак В. В.*

Привлекая в качестве количественной меры термодинамической гибкости полимеров число повторяющихся звеньев в сегменте, предложено выразить эту величину отношением мольных энергий когезии сегмента и повторяющегося звена $s = E^*/E^{\circ}$. Введенное понятие E^* представлено в виде суммы инкрементов, значения которых найдены для 19 фрагментов цепи и типов взаимодействий. По инкрементам ΔE_i^* и ΔE_i° определены параметры s для 16 полимеров различной химической природы, находящиеся в полном соответствии с литературными данными, найденными независимыми методами.

Термодинамическая гибкость макромолекул s как мера их способности к изменению конформационных состояний определяет проявление многих свойств высокомолекулярных соединений. Поэтому ее количественное выражение имеет фундаментальное значение для физикохимии и технологии полимеров. В строгом смысле величина s зависит от разности потенциальных энергий повторяющегося звена в полностью вытянутом и реальном состоянии, принимаемом цепной молекулой в результате теплового движения. Уровень снижения этой разности характеризует степень свернутости статистического клубка. Как следствие, количественной мерой термодинамической (равновесной) гибкости макромолекулы служит длина статистического (куновского) сегмента A_s , [1] или персистентная длина 0,5 Å , червеобразной цепи, моделирующей систему [2]

$$s = A_s/\lambda, \quad (1)$$

где λ — проекция повторяющегося звена на направление высокомолекулярной цепи, а s имеет физический смысл числа повторяющихся звеньев в сегменте. На практике термодинамическую гибкость обычно характеризуют [3, 4] либо отношениями среднеквадратичных расстояний между концами находящихся в θ -растворителе \bar{h}_0^2 или невозмущенных \bar{h}_0^2 и свободносочлененных цепей \bar{h}_f^2 (характеристическим фактором $C_h = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2)^{0.5}$ и фактором заторможенности внутреннего вращения $\gamma = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2)^{0.5}$), либо отношением поляризостей сегмента и анизотропии повторяющегося звена

$$s = (\alpha_1 - \alpha_2) / (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}), \quad (2)$$

либо реже — константой известного уравнения Марка — Хаувинка K_{ϕ} при нулевом значении изобарно-изотермического потенциала взаимодействия полимера с растворителем.

Соответствующие данные получают в результате достаточно трудоемких измерений оптических, электрооптических и гидродинамических свойств полимеров в разбавленных растворах, что существенно ограничивает возможность вовлечения параметра s в повседневную практику оценки и прогнозирования основных характеристик высокомолекулярных соединений.

Из общих соображений следует, что прямая мера величины s , входящей в отношения (1) и (2), представляет собой отношение ван-дер-ваальсовских объемов сегмента V^* и повторяющегося звена V

$$s = V^*/V \quad (3)$$

Если для измерения V известен ряд надежных методов, основанных, на-

пример, на оценке $N_A \sum_i \Delta V_i$ (N_A – число Авогадро) суммированием отдельных инкрементов ΔV_i по аддитивной схеме [5], или через введенное в работе [6] понятие эффективной мольной энергии когезии $\sum_i \Delta E_i^* = k \sum_i \Delta E_i$ (k – коэффициент мольной упаковки) и параметр растворимости δ

$$N_A \sum_i \Delta V_i = \sum_i \Delta E_i^* / \delta^2, \quad (4)$$

то теоретическое или экспериментальное определение V^* связано, как известно, с принципиальными затруднениями. Последние, однако, не трудно устранить в рамках развитого нами подхода.

Согласно определению s (3), минимальный объем, занимаемый сегментом вне зависимости от геометрии его расположения, составляет

$$V^* = N_A s \sum_i \Delta V_i. \quad (5)$$

По аналогии с E^* введем понятие эффективной мольной энергии когезии сегмента E_i^* , в соответствии с выражением (4) определяемой произведениями

$$\sum_i \Delta E_i^* = N_A \delta^2 s \sum_i \Delta V_i = \delta^2 V^* \quad (6)$$

Тогда зависимость (3) можно выразить в виде безразмерного отношения мольных энергий когезии

$$s = \sum_i \Delta E_i^* / \sum_i \Delta E_i^*. \quad (7)$$

Учитывая, что энергетические характеристики (E^* и E_i^*) в отличие от объемных (V и V^*) физически более обоснованно подчиняются принципу аддитивности влияния атомов i -го сорта и соединяющих их связей [7], для определения s по известным инкрементам ΔE_i^* [6] достаточно найти групповые вклады ΔE_i^* .

С этой целью, воспользовавшись значениями s для 34 полимеров различной природы, имеющимися в литературе, и дифференцировав вклад атомов основной X^- и боковой X^l цепей¹, составили систему с избыточным числом уравнений на основе выражения (6) и методом наименьших квадратов провели ее машинное решение. При разработке расчетной схемы реализовано стремление ввести минимальное число инкрементов ΔE_i^* (аргументов уравнений), достаточное для того, чтобы учесть природу (состав и строение) повторяющегося звена и основные типы межмолекулярного взаимодействия. В итоге для расчета термодинамической гибкости оказалось необходимым использовать 19 инкрементов ΔE_i^* (число ΔE_i^* составляет 18 [6]), которые приведены в табл. 1.

Анализ численных значений ΔE_i^* показывает, что среди атомов, расположенных в основных и боковых цепях макромолекул, наименьший вклад в величину s вносит водород, наибольший – азот. Объективность данных табл. 1 подтверждается тем, что, как и следовало ожидать, введение атомов кислорода в состав повторяющегося звена приводит к снижению s , проявляющемуся менее заметно для кислородсодержащих карбонцептных, чем для гетероцептных полимеров с эфирными связями в основной цепи. Среди инкрементов конституционного происхождения минимальное влияние на термодинамическую гибкость высокомолекулярных соединений оказывает изомерия углеводородных радикалов, а максималь-

¹ Ввиду малого объема атома водорода нет необходимости разделять его вклад в поведение основных и боковых цепей.

Таблица 1

Инкременты мольной энергии когезии сегментов

Фрагмент цепи и тип взаимодействия	Символ	ΔE_i^s , кДж/моль	Условия введения инкремента
<i>Состав звена</i>			
Углерод основной цепи	$\Delta E_{\text{C}-}^s$	-17,47	В количестве, соответствующем числу атомов
Углерод боковой цепи	$\Delta E_{\text{C}\cdot}^s$	21,11	То же
Водород основной или боковой цепи	ΔE_{H}^s	7,02	»
Азот основной цепи	$\Delta E_{\text{N}-}^s$	181,44	»
Азот боковой цепи	$\Delta E_{\text{N}\cdot}^s$	102,54	»
Кислород основной цепи	$\Delta E_{\text{O}-}^s$	-142,26	»
Кислород боковой цепи	$\Delta E_{\text{O}\cdot}^s$	-32,60	»
Хлор	ΔE_{Cl}^s	16,45	»
<i>Строение звена</i>			
Двойная связь	$\Delta E_{=}^s$	49,51	При наличии связей C=C в основной или боковой цепи
Замещение длинноцепочечным радикалом в боковой цепи	$\Delta E_{\text{R}\cdot}^s$	103,21	При наличии в боковой цепи полиакрилатов радикалов с числом углеродных атомов, большим восьми
Изомерия углеводородного радикала	$\Delta E_{\text{R}_i}^s$	17,19	При переходе от нормальных углеводородов к разветвленным
Ароматический цикл (скелет)	ΔE_{Ph}^s	118,56	В количестве, соответствующем числу фенильных радикалов и конденсированных с ними пятичлененных азотсодержащих гетероциклов в основной цепи
Феноксильная связь в основной цепи	$\Delta E_{\text{PhO}-}^s$	-119,83	В количестве, соответствующем числу связей -Ph-O- в полигетероариленах
Замещение в фенильном радикале боковой цепи	$\Delta E_{\text{PhR}\cdot}^s$	-69,96	При наличии заместителя, отличного от кислорода, в фенильном радикале боковой цепи в количестве, соответствующем числу неполярных заместителей, или конденсированных с данными радикалами гетероциклов в основной цепи, и удвоенному числу полярных заместителей
Азотсодержащий гетероцикл в основной цепи	$\Delta E_{\text{N}\square}^s$	105,88	При наличии в основной цепи трех- и пятичлененных азотсодержащих гетероциклов в количестве, соответствующем их числу
Азотсодержащий гетероцикл в боковой цепи	$\Delta E_{\text{N}\square\cdot}^s$	-39,02	То же в боковой цепи
Жесткоцепной фрагмент	ΔE_{\perp}^s	13255,72	Вводится 1 раз; не учитывается при разрыве цепи сопряжения за счет замещения соседних с фрагментом атомов или при введении инкремента $\Delta E_{\text{PhO}-}^s$
<i>Межмолекулярное взаимодействие</i>			
Диполь-дипольное взаимодействие	ΔE_{d}^s	111,50	При наличии полярных групп любого типа
Водородная связь	ΔE_{h}^s	152,44	При наличии H-связей любого типа в количестве, соответствующем их числу

ное, как и предполагалось, наличие жесткоцепных фрагментов, например *n*-фениленовых ядер, образующих в основных цепях блоки сопряжения. Разрыв последних за счет замещения соседних атомов или присутствия феноксильных связей нивелирует это влияние, что учитывается введением инкремента ΔE_{PhO}^s . Замещение фенильных радикалов, расположенных в боковых цепях, также приводит к снижению величины s ($\Delta E_{\text{PhR}^s}^s < 0$). В данном случае существенное значение имеет полярность заместителя R ($R \neq 0$). вне зависимости от введения названных инкрементов присутствие фенильных радикалов учитывается наличием вклада ΔE_{Ph}^s .

Аналогичное влияние на термодинамическую гибкость полимеров оказывают азотсодержащие гетероциклы: наличие их в составе боковых цепей снижает величину s ($\Delta E_{\text{N}_\square}^{s-} < 0$), а в составе основных цепей (полигетероарилены) повышает ее ($\Delta E_{\text{N}_\square}^{s+} > 0$). Подобно последнему случаю ограничивает внутреннее вращение в скелетных фрагментах и двойная связь ($\Delta E_s^s \approx 0,5 \Delta E_{\text{N}_\square}^{s-}$). Такой эффект определяется, однако, строением не только основных, но и боковых цепей, когда, например, вследствие большой длины углеводородного радикала в карбоксильной группе высшие полиакрилаты приобретают свойства гребнеобразных полимеров. Влияние этого фактора сопоставимо с вкладом циклических структур в величину термодинамической гибкости высокомолекулярных соединений, поскольку $\Delta E_{\text{R}^s}^s \approx \Delta E_{\text{Ph}}^s \approx \Delta E_{\text{N}_\square}^{s-}$.

Зная величины инкрементов энергии когезии повторяющихся звеньев [6] и сегментов (табл. 1), по отношению (7) рассчитали значения s для 16 гибко- и жесткоцепных полимеров различной природы, представляющих собой не включенные в перечень исходных продуктов для составления системы уравнений с целью нахождения значений ΔE_i^s производные полиолефинов, полидиен, простые полизэфиры и полиакрилаты. Полученные результаты приведены в табл. 2. Они свидетельствуют о достаточном соответствии рассчитанных характеристик с экспериментальными. Некоторые расхождения обусловлены возможным неучетом специфики реального строения отдельных объектов, а также не во всех случаях достаточным уровнем достоверности литературных значений s . Последнее обстоятельство — следствие приближенной оценки ряда переменных, входящих в выражения (1) и (2).

Наличие прямой связи природы полимеров с их термодинамической гибкостью иллюстрирует пример расчета s изомерных поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИФА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТФА). Первый из них является, по известным данным [18], гибкоцепным полимером,

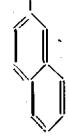
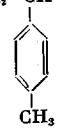
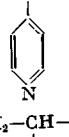
$$\text{второй — жесткоцепным [19] с } \sum_i \Delta E_i^s = \sum_i \Delta E_i^s = 14 \Delta E_c^s + 10 E_h^s + \\ + 2 \Delta E_N^s + 2 \Delta E_o^s + 2 \Delta E_{\text{Ph}}^s + \Delta E_h^s = 32,34 + 2,00 + 10,10 + 1,20 + 5,96 + 32,90 = \\ = -84,5 \text{ кДж/моль. Для изофталевого производного } \sum_i \Delta E_i^s = 14 \Delta E_c^s +$$

$$+ 10 \Delta E_h^s + 2 \Delta E_N^s + 2 \Delta E_o^s + 2 \Delta E_{\text{Ph}}^s - 2 \Delta E_h^s = -244,58 + 70,2 + 362,88 - 65,20 + \\ + 237,12 + 304,88 = 665,3 \text{ кДж/моль, и } s = 665,3 / 84,5 = 7,9. \text{ В отличие от этого полимера в макромолекуле ПФТФА наблюдается вращение фенильных ядер на } 180^\circ \text{ относительно средней оси, обнаруженное по сужению линии ЯМР при повышении температуры [20]. Отсюда следует необходимость учета влияния этих заместителей на гибкость цепи, т. е. } \sum_i \Delta E_i^s =$$

$$= \sum_i \Delta E_i^s = 665,3 + 13255,7 = 13921,0 \text{ кДж/моль и } s = 13921,0 / 84,5 = 164,8. \text{ Найденные значения находятся в полном согласии с литературными данными, составляющими } 7,5 [18], 8,0 [21, 22] \text{ и } 8,4 [23] \text{ для ПФИФА и } 92 [24], 100 [25], 115 [21, 22], 150 [18] \text{ и } 200 [3] \text{ для ПФТФА.}$$

Таблица 2

Характеристики когезии и термодинамической гибкости полимеров

Формула повторяющегося звена	$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль	$\sum_i \Delta E_i^s$, кДж/моль'	s	
	расчет	литературные данные		
<chem>-CH2-CH-</chem> 	42,4	594,9	14,0	14,3 *; 15,4 [8]
<chem>-CH2-CH-</chem> 	25,7	231,6	9,0	7,3–10,7 [9]; 7,4 *
<chem>-CH2-CH-</chem> 	28,4	196,8	6,9	7,2 *
<chem>-CH2-CH-</chem> 	27,6	256,9	9,3	8,8 *
<chem>-CH2-CH-</chem> 	39,0	335,7	8,6	8,6 [8]
<chem>-CH2-CH-</chem> 	41,7	370,8	8,9	9–10 [10]
<chem>-CH2-CH-</chem> 	50,0	13685,4	273,7	200–336 [11]
<chem>-CH2-CH=CH-CH2-</chem>	9,1	21,7	2,4	2,2 [12]
<chem>-CH2-CH-</chem> CN	19,4	224,2	11,4	12,6 [3]; 12,8 *
<chem>-CH2-CH-</chem> COOH	25,4	101,5	4,0	4,9 [3]
<chem>-CH2-C-</chem> CH3	28,1	136,6	4,9	4–12 [13]
<chem>-CH2-C-</chem> COOH	25,4	258,9	10,2	9,3–10,4 [14]
<chem>-CH2-CH-</chem> O-CH2CH2CN	33,3	333,8	10,0	10,5 [3]
<chem>-CH2-CH-</chem> O-C(=O)- 	37,0	439,6	11,9	12,3 [15]
<chem>-CH2-CH-</chem> O-C(=O)-CH=CH- 	26,5	201,1	7,6	7,5 [16]
<chem>-CH2-CH-</chem> O=C-O-C4H9	42,8	515,2	12,0	11,0 [17]; 16,4 [16]

* Рассчитано нами по отношению (2) из исходных данных обзора [8].

Таким образом, разработанный метод позволяет расчетным путем надежно оценить термодинамическую гибкость макромолекул полимеров практически любой химической природы [26]. Зная величины ΔE_i^* , возможно до стадии синтеза высокомолекулярных соединений осуществление макромолекулярного дизайна состава и строения продуктов с заданным уровнем гибкости цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn W., Kuhn H., Buchner P. Ergebni. exakt. Naturwiss., 1951, B. 29, № 2, S. 100.
2. Porod G. Monatsch. Chem., 1949, B. 80, № 2, S. 251.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 288.
4. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1984, с. 46.
5. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А., 1970, т. 12, № 3, с. 494.
6. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 857; Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 5.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983, с. 25.
8. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 443.
9. Грищенко А. Е. Высокомолек. соед. А., 1982, т. 24, № 8, с. 1659.
10. Штепниковая И. Н., Корнеева Е. В., Бычкова В. Е., Павлов Г. М., Согомонян Ж. С. Высокомолек. соед. Б., 1972, т. 14, № 2, с. 118.
11. Шаяхметов Ш. Ш., Роганов В. В., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР Сер. хим., 1979, № 2, с. 68.
12. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомолек. соед. А., 1968, т. 10, № 6, с. 1381.
13. Грищенко А. Е., Юрченко В. С., Билибина Г. П., Кузнецова Н. Н. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 1, с. 57.
14. Шульгина Э. С., Удлер Е. Б., Гишволинер М. И., Николаев А. Ф. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 6, с. 531.
15. Цветков В. Н., Захарова Э. И., Фомин Г. А., Лавренко П. Н. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 9, с. 1956.
16. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П., Петрухин Б. С. Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 11, с. 2226.
17. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П., Петрухин Б. С. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 8, с. 1737.
18. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 24, № 12, с. 2606.
19. Tsvetkov V. N. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, № 10, p. 867.
20. Sugiyama I., Kobayashi S., Iwayanagi S., Shibata T. Polymer J., 1982, v. 14, № 1, p. 43.
21. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 12, с. 2681.
22. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 5, p. 397.
23. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 9, с. 2171.
24. Штепниковая И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 11, с. 2510.
25. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 5, p. 387.
26. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 6, с. 1424.

Днепропетровский отдел
Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реагентов
и особо чистых химических веществ

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1983

ON THE POSSIBILITY OF ESTIMATION OF MACROMOLECULES THERMODYNAMIC FLEXIBILITY BY COHESION ENERGIES OF THEIR SEGMENTS

Pritykin L. M., Askadskii A. A., Gal'fern Ye. G.,
Korshak V. V.

Summary

The number of repeating units in the segment as a measure of thermodynamic flexibility of polymers is proposed to be expressed by the ratio of molar cohesion energies of a segment and repeating unit $s = E^*/E^*$. The E^* value is presented as a sum of increments being found for 19 chain fragments and types of interactions. From ΔE_i^* and ΔE_i^* the s parameters for 16 polymers of various chemical nature are determined.