

聚氧乙烯链构象性质的三级相互作用近似*

陈英才

罗孟波 许健民

(台州师范专科学校物理系 临海 317000) (浙江大学物理系 杭州 310027)

宋栩冰

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘 要 基于旋转异构态近似模型,用半经验势能函数计算了聚氧乙烯(POE)链在三级相互作用下构象能,并用三级相互作用近似下的统计权重矩阵方法计算了 POE 链的特征比、偶极矩比等构象性质.结果表明,当考虑了三级相互作用时,计算结果和实验值符合得比较好,与由二级相互作用近似得到的结果相比,在很大程度上得到了改善.

关键词 聚氧乙烯链, 三级相互作用近似, 旋转异构态, 构象性质

近年来,在旋转异构态(RIS)近似下,矩阵代数法被广泛地用来计算聚合物链的构象依赖性^[1~7].因为完全考虑聚合物链中原子间的相互作用几乎是不可能的,所以在具体计算中一般都只考虑到一级相互作用、二级相互作用,而忽略了更高级的相互作用.通常,相隔三键的原子间的相互作用被称为一级相互作用,相隔四键的原子间的相互作用称为二级相互作用,并依此类推.对于某些聚合物链,二级相互作用近似已足以定量地表明它们的构象性质.然而,Abe 和 Mark^[4]在利用半经验的势能函数计算聚氧乙烯 $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x]$ (POE)的构象能后,按二级相互作用近似计算了 POE 链的特征比、偶极矩比及其温度系数,但计算结果与实验值很不一致.由此可见,对于更为柔顺的高分子链,三级或更高级的相互作用也许更为重要.众所周知,POE 链最为特征的性能之一是极为优先地采取 C—C 键的旁式态. Abe 和 Mark^[4]从实验数据分析推导出二级相互作用近似的构象能大约是 -1.67kJ/mol ,与理论计算值(2.52kJ/mol)相差约为 4.18kJ/mol .因此,二级相互作用近似不能很好计算 POE 链的构象性质.

许健民等^[6]用矩阵代数方法,提出并应用

RIS 模型的三级相互作用近似的统计权重矩阵.按三级相互作用近似,用半经验势能函数计算了聚乙烯(PE)链的构象性质,并发现其结果比按二级相互作用近似得到的结果与实验值更为一致.本文利用半经验势能函数计算 POE 链三级相互作用近似下的构象能,并用三级相互作用近似的统计权重矩阵方法计算了 POE 链的特征比、偶极矩比等构象性质.

1 数学方法和参数

POE 的结构特征及其用于构象能计算的参数均按 Abe 等^[4]所选取的. POE 链的 C—C、C—O、C—H 键长分别为 0.15nm 、 0.14nm 和 0.11nm ,键角 $\angle\text{COC}$ 和 $\angle\text{CCO}$ 均取 111.5° . 一组键旋转角 $\{\phi_i\}$ 对应的构象能用下面的半经验公式^[1]来估算:

$$E\{\phi_i\} = \sum_i E_o(1 - \cos 3\phi_i) + \sum_{k < l} [\alpha_{kl} \exp(-\beta_{kl} r_{kl}) - \gamma_{kl}/r_{kl}^6 + \delta_k \delta_l / \epsilon r_{kl}] \quad (1)$$

此处 ϕ_i 表示对应于第 i 个键旋转角, r_{kl} 是原子 k 和 l 之间的距离.

对于三重 RIS 模型,构象能取极小值的 ϕ_i 有三个值: ϕ_i^- 、 ϕ_i^0 和 ϕ_i^+ , 分别对应于 t 、 g^+ 和 g^- 态. 三级相互作用近似的统计权重为:

$$U_2 = \begin{pmatrix} u_t & u_{g^+} & u_{g^-} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} u_{tt} & u_{tg^+} & u_{tg^-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u_{g^+t} & u_{g^+g^+} & u_{g^+g^-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u_{g^-t} & u_{g^-g^+} & u_{g^-g^-} \end{bmatrix},$$
$$U_i = \begin{bmatrix} u_{ttt} & u_{ttg^+} & u_{ttg^-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u_{tg^+t} & u_{tg^+g^+} & u_{tg^+g^-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u_{tg^-t} & u_{tg^-g^+} & u_{tg^-g^-} \\ u_{g^+tt} & u_{g^+tg^+} & u_{g^+tg^-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u_{g^+g^+t} & u_{g^+g^+g^+} & u_{g^+g^+g^-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u_{g^+g^-t} & u_{g^+g^-g^+} & u_{g^+g^-g^-} \\ u_{g^-tt} & u_{g^-tg^+} & u_{g^-tg^-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u_{g^-g^+t} & u_{g^-g^+g^+} & u_{g^-g^+g^-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u_{g^-g^-t} & u_{g^-g^-g^+} & u_{g^-g^-g^-} \end{bmatrix}.$$

$$(i>3)$$

其中统计权重可分别表示为 $u_{\eta} = \exp(-E_{\eta}/RT)$, $u_{\eta\zeta} = \exp(-E_{\eta\zeta}/RT)$, 和 $u_{\eta\zeta\tau} = \exp(-E_{\eta\zeta\tau}/RT)$, R 是气体常数, T 是绝对温度, η, ζ, τ 可以任取 t, g^+ 和 g^- 态中的一种.

计算均方末端距和均方偶极距的公式类似二级相互作用近似的计算公式^[1,6]

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1}g^* \left[\prod_{i=2}^n Y_i \right]g, \quad (2)$$

而配分函数 Z

$$Z = J^* \left[\prod_{i=2}^n U_i \right]J. \quad (3)$$

其中 $J^* = (1 \ 0 \ 0)$, $J = (1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1)^T$, $g^* = J^*(E_3 \ 0 \ \cdots \ 0)$, $g = (0 \ \cdots \ 0 \ E_9)^T J$. 生成矩阵 Y 的形式如下:

$$Y = \begin{bmatrix} U & (U \otimes \bar{m}^T) \parallel T \parallel & (m^2/2)U \\ 0 & (U \otimes E_3) \parallel T \parallel & U \otimes \bar{m} \\ 0 & 0 & U \end{bmatrix} \quad (4)$$

公式中 $\bar{m} = m(1 \ 0 \ 0)^T$, m 是键单元量, 计算均方末端距 $\langle r^2 \rangle$ 时 m 是键长, 计算均方偶极距 $\langle \mu^2 \rangle$ 时 m 是键偶极距, T 是转移矩阵.

2 结果与讨论

利用方程(1)计算了 POE 链的构象能, 因为在 POE 链中存在三种不同的键序列, 各自具有不同的构象能, 所以将由三键、四键、五键分开的各键序列的构象能的极小值 $E_{\min}$ 及对应的旋转角列于表 1 中.

$E_{\min}$ 相对于一律都是反式的构象的能量, 包括了所有的三键及以上分开原子之间的相互作

Table 1 Low-energy conformation, Locations, and energies for the POE Chain

Bond sequence	$\phi_2(^{\circ})$	$\phi_3(^{\circ})$	$\phi_4(^{\circ})$	$E_{\min}(\text{kJ/mol})$
C—O—C—C	98			5.23
O—C—C—O	117			3.37
C—C—O—C—C	2	100		5.38
	96	96		11.36
	64	-106		15.42
C—O—C—C—O	0	117		2.69
	100	3		4.37
	101	122		6.98
	90	-109		8.66
C—O—C—C—O—C	0	4	101	4.67
	-1	118	-1	2.12
	-1	123	102	6.60
	-1	109	-91	8.43
	102	8	102	8.92
	99	0	-99	9.47
	103	129	103	10.54
	99	115	-87	12.82
	79	-119	79	16.73
	0	-1	118	1.99
C—C—O—C—C—O	3	102	4	4.42
	3	103	124	6.10
	7	99	-104	7.46
	100	2	0	4.81
	99	0	117	6.77
	96	96	1	10.07
	96	97	120	12.61
	97	86	-114	12.92
	69	-108	-5	13.46
	63	-101	107	15.26
	69	-108	-125	14.10

用, 那些对称的构象只列出了一种. 如键序列 C—O—C—C—O 与 O—C—C—O—C、C—C—O—C—C—O 与 O—C—C—O—C—C 是对称的, 构象 g^+ 态和 g^- 态是对称的, 在 C—C—O—C—C 序

列中, gt 与 tg 是对称的, 在 $C-O-C-C-O-C$ 序列中, gtt 与 tgt , ggt 与 tgg 等也都是对称的等等. 根据表 1 的计算结果可算出三级相互作用的统计权重矩阵. 另外, 从表 1 中可以看出, 对于 $C-O$ (或 $O-C$) 键, 其 $g^{\pm}$ 态对应的旋转角在 $\pm 100^{\circ}$ 附近, 对于 $C-C$ 键, 其 $g^{\pm}$ 态对应的旋转角在 $\pm 120^{\circ}$ 附近. 因此, 我们在计算转移矩阵 T 时, 对于 $C-O$ (或 $O-C$) 键 $\phi_g^{\pm}$ 取 $\pm 100^{\circ}$, 而对于 $C-C$ 键 $\phi_g^{\pm}$ 取 $\pm 120^{\circ}$.

根据得到的三级相互作用能, 用三级相互作用近似的矩阵代数方法计算了 POE 链的特征比 $\langle r^2 \rangle / nl^2$ 和偶极矩比 $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$, 这里 l 和 m 分别是平均键长和平均键偶极矩, 结果见图 1 和图 2.

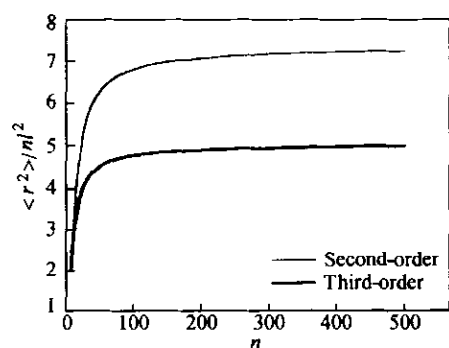


Fig. 1 The characteristic ratio $\langle r^2 \rangle / nl^2$ calculated for the POE chain at 50°C as a function of chain length n

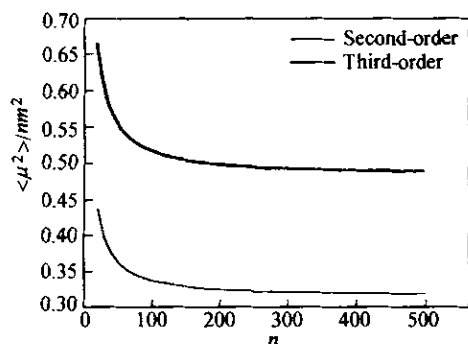


Fig. 2 The dipole moment ratio $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ calculated for the POE chain at 50°C as a function of chain length n

从图 1 中我们可以看出, 当温度为 50°C 时, POE 链的特征比 $\langle r^2 \rangle / nl^2$, 在二级相互作用近似下的计算结果约为 7.2; 在三级相互作用近似下的计算结果约为 4.9, 与实验值 5.2 更为接近;

同样, 从图 2 中可以看出, 当温度为 50°C , 三级相互作用近似计算的偶极矩比 $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.49$, 与实验值 0.52 也较为接近. 可见, 三级相互作用近似比二级相互作用的计算结果有很大的改善.

表 2 列出二级、三级相互作用近似下计算得到的 POE 链在温度为 50°C 时的特征比 $\langle r^2 \rangle / nl^2$ 和偶极矩比 $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ 和均方末端距 $\langle r^2 \rangle$ 和均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 的温度系数的渐近值. 可见, 虽然温度系数的渐近值与实验结果还存在一定的差距, 但在三级相互作用下的计算结果比二级相互作用的计算结果有很大的改善.

Table 2 Approximate values of the characteristic ratio $\langle r^2 \rangle / nl^2$ and dipole moment ratio $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ and $\langle r^2 \rangle$ and $\langle \mu^2 \rangle$ temperature coefficients for the POE chain at 50°C

	Second-order interaction	Third-order interaction	Observed values ⁽⁴⁾
$\langle r^2 \rangle / nl^2$	7.2	4.9	5.2
$10^3 d \ln \langle r^2 \rangle / dT (K^{-1})$	-3.0	-1.5	0.23
$\langle \mu^2 \rangle / nm^2$	0.32	0.49	0.51
$10^3 d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT (K^{-1})$	4.5	2.8	2.6

在三级相互作用近似下, POE 链的构象性质的计算结果比二级相互作用的计算结果有很大的改善, 其主要原因是, 与二级相互作用相比, 在三级相互作用下, 与 g 态有关的构象能量有了不同程度的下降 (见表 1), 使 g 态在链构象中的出现几率增加. 例如, 在二级相互作用中, tg 态的能量分别为 5.38 kJ/mol 和 2.69 kJ/mol , 而在三级相互作用中, ttg 态的能量分别为 4.67 kJ/mol 和 2.00 kJ/mol ; 对于 $tg^{\pm}g^{\mp}$, $g^{\pm}g^{\mp}g^{\pm}$ 和 $g^{\pm}g^{\mp}g^{\mp}$ 等键态的比较也可以发现, 能量也有一定程度的降低. 由于这些键态在整个链的构象中是起到拐弯的作用, 它们在链构象中的出现几率的增加导致均方末端距的减少, 所以, POE 链有关构象性质的三级相互作用计算结果比二级相互作用更接近实验值. 本文的结果表明, 对较为柔顺的高分子链, 在利用旋转异构态模型进行计算时, 仅仅考虑二级相互作用是不够的, 必须进一步考虑三级相互作用. 另外, 均方末端距 $\langle r^2 \rangle$ 及均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 的温度系数, 在三级相互作用下的计算结果与实验结果仍存在差距, 表明进一步考虑三级以上的相互作用将是有意义的.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience, 1969. 95 ~ 174
- 2 Flory P J. Macromolecules, 1974, 7: 381 ~ 392
- 3 Suter U W, Flory P J. Macromolecules, 1975, 8: 765 ~ 775
- 4 Abe A, Mark J E. J Am Chem Soc, 1976, 98: 6468 ~ 6476
- 5 Sundararajan P R. Macromolecules, 1988, 21: 1256 ~ 1261
- 6 Xu J M, Song X B, Zhou Z P, Yan D Y. J Polym Sci, 1991, B29: 877 ~ 882
- 7 Luo M B, Song X B, Wang Z H, Xu J M. Eur Polym J, 1998, 34: 301 ~ 302

CONFIGURATION-DEPENDENT PROPERTIES OF POLY(OXYETHYLENE) IN THE THIRD-ORDER INTERACTION APPROXIMATION

CHEN Yingcai

(Department of Physics, Taizhou Teacher's College, Taizhou 317000)

LUO Mengbo, XU Jianmin

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

SONG Xubing

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract On the basis of rotational isomeric state (RIS) theory, the first-order, second-order, and third-order conformational energies were calculated for poly(oxyethylene) $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x]$ (POE) chain using semiempirical potential function. Configuration-dependent properties of POE chains, such as the characteristic ratio $\langle r^2 \rangle / nl^2$, the dipole moment ratio $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ and their temperature coefficients $\text{dln} \langle r^2 \rangle / \text{dT}$ and $\text{dln} \langle \mu^2 \rangle / \text{dT}$, were calculated using the statistical weight matrix method, where $\langle r^2 \rangle$ is the mean-square end-to-end distance, $\langle \mu^2 \rangle$ is the mean-square dipole moment, n means the length of chain, l and m are the bond length and bond dipole moment, respectively. Results showed that, for long POE chains $\langle r^2 \rangle / nl^2 = 4.9$, $\text{dln} \langle r^2 \rangle / \text{dT} = -1.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.49$, and $\text{dln} \langle \mu^2 \rangle / \text{dT} = 2.8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$. All these values are better than those obtained from the second-order interaction approximation, and the characteristic ratio and the dipole moment ratio are in good agreement with early experimental findings.

Key words Poly(oxyethylene) chain, Third-order interaction approximation, Rotational isomeric state, Configuration-dependent property