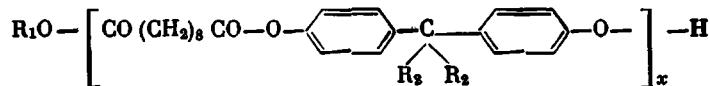


УДК 678.67 : 513.84

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ЦЕПЕЙ ПОЛИАРИЛАТОВ.
ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И БИСФЕНОЛОВ

B. M. Меньшов

В работах Флори с сотрудниками [1—4] был предложен метод вычисления невозмущенных размеров полимерной цепи с взаимонезависимыми вращательными состояниями для связей из различных мономерных единиц, который и был использован ими для вычисления невозмущенных размеров цепей полiamидов [3] и полиэтилентерефталата [4]. В данной работе проведен расчет невозмущенных размеров цепей полиарилатов, полученных поликонденсацией хлорангидрида себациновой кислоты и бисфенолов с центральным углеродным атомом, имеющим два симметрических боковых привеска или входящим в состав боковой циклической группировки



Наличие *транс*-планарной эфирной группы в цепи полиарилатов позволяет разделить цепь на участки с взаимонезависимыми вращательными состояниями связей и, следовательно, дает возможность использовать вышеуказанный метод Флори.

Структурные данные. Повторяющаяся единица цепи полиарилата исследуемого типа в ее плоской *транс*-конфигурации дана на рис. 1. Скелетные атомы цепи пронумерованы, начиная от «эфирного» кислорода. На рис. 2 показаны обозначения связей, дополнительных углов θ и углов вращения ϕ . Необходимые для расчетов структурные данные приведены в табл. 1. Длины связей l_1 , l_4 , l_7 и дополнительные углы θ_1 , θ_2 и θ_{11} взяты из работ [3, 4]. Длина виртуальной связи l_2 взята из размеров бензольного кольца и длины О—С и С—С-связей, соседних с кольцом ($l_2 = 1,36 + 2,78 + 1,48 = 5,62$) [5]; дополнительный угол θ_{12} , согласно [5], для 3,3-ди-

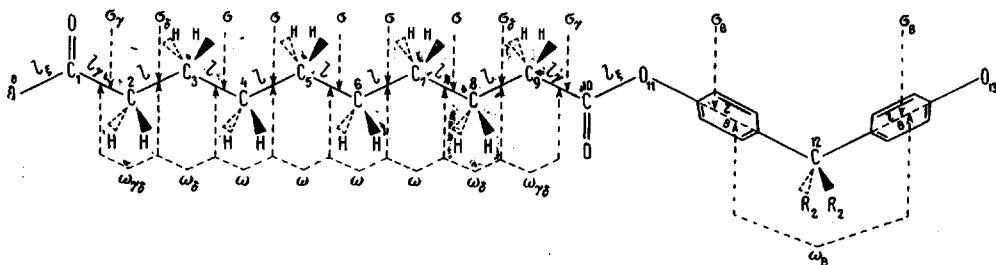


Рис. 1. Повторяющаяся единица полиарилата на основе себациновой кислоты и бисфенолов (l_1 , l_4 , длины связей (табл. 1)). Статистические веса для взаимодействия I порядка (σ) показаны сверху связей, для взаимодействия II порядка (ω) — снизу (плоскости бензольных колец бисфенола перпендикулярны плоскости рисунка)

хлор-4,4-дигидроксидифенилметана равен 61° ($R_2 = H$). С увеличением величины боковых привесков он будет возрастать, поэтому расчет проведен при значениях θ_{12} от 61 до 75° .

Статистические веса вращательных состояний. Как и в [3], считается, что три вращательных состояния для C—C-связей, за исключением C—C-связей бисфенольного остатка, входящих в состав виртуальной связи l_b , расположены при $\phi = 0$ и $\pm 120^\circ$.

Из стерических соображений считается, что плоскости бензольных колец бисфенольного остатка перпендикулярны плоскости, в которой расположены эфирная

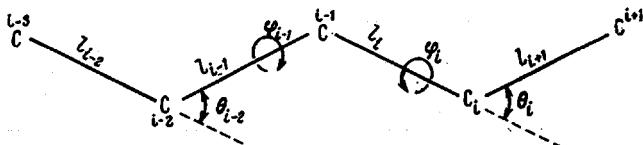


Рис. 2. Дополнительные углы связей θ и углы вращения ϕ для последовательных скелетных связей

и карбонильная группы, и, следовательно, для связей O_{11} — Скольца и Скольца — O_{12} возможны только два вращательных состояния при $\phi = 0$ и 180° с симметричным потенциалом внутреннего вращения. Введение в рассмотрение возможных вращений на $0, 90, 180$ и 270° около C—C-связей, примыкающих к центральному углеродному атому бисфенола C_{12} , вследствие симметричности вводимого таким образом потен-

Таблица 1

Структурные данные

Длина связи, Å	Дополнительный угол
$l_{C-C} = l = 1,53$	$\theta_1 = \theta_{10} = 66^\circ$
$l_{C'-C} = l_y = 1,51$	$\theta_k = 68^\circ (k = 2-9)$
$l_{O-C} = l_x = 1,34$	$\theta_{11} = \theta_{12} = 67^\circ$
$l_b = 1,36 + 2,78 + 1,48 = 5,62$	$\theta_{12} = 61, 65, 68, 71$ и 75°
$l_{C-O} = 1,22$	

C' — карбонильный углерод.

циала внутреннего вращения не влияет на размеры цепи, так как результат усреднения по этим вращениям будет лежать по той же оси C_{12} — Скольца — Скольца — O, что и результат усреднения по вращениям на 0° и 180° для связей O_{11} — Скольца и O_{12} — Скольца. Следовательно, эту ось можно считать при расчетах осью свободного вращения. Симметричность же потенциалов следует из того, что расстояния между взаимодействующими группами, расположенные через три скелетные связи (соседи I порядка) и через 4 связи (соседи II порядка) [6], для этих вращений (табл. 2 и 3) значительно превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов. Взаимодействие этих групп незначительно и, следовательно, все соответствующие статистические веса взаимодействий I и II порядка данных вращательных состояний можно считать равными статистическому весу *транс*-конфигурации, принимаемому за единицу. В табл. 2 и 3 даны также расстояния и статистические веса взаимодействий других групп (по данным Флори и Вильярса).

Матрицы статистических весов. Общая формула матрицы статистических весов связи i имеет вид

$$U_i = \begin{vmatrix} \sigma(\varphi_i^1) \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^1) & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^2) & \dots & \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^n) \\ \sigma(\varphi_i^1) \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^1) & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^2) & \dots & \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma(\varphi_i^1) \omega(\varphi_{i-1}^{m-1}, \varphi_i^1) & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^{m-1}, \varphi_i^2) & \dots & \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^{m-1}, \varphi_i^n) \\ \sigma(\varphi_i^1) \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^1) & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^2) & \dots & \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^n) \end{vmatrix} \quad (1)$$

где вращательные состояния связи $i - 1$ отмечены последовательно по строкам, а связь i — по столбцам. Параметр $\sigma(\varphi_i^k)$ означает статистический вес взаимодействия I порядка при вращении около связи i на угол φ_i^k (взаимодействие групп $i - 2$ и $i + 1$ на рис. 2); фактор $\omega(\varphi_{i-1}^k, \varphi_i^l)$ — статистический вес взаимодействия II порядка при вращении связи $i - 1$ на угол φ_{i-1}^k , а связи i на угол φ_i^l (взаимодействие между группами $i - 3$ и $i + 1$ на рис. 2).

Таблица 2

Взаимодействие I порядка *

Угол поворота, градусы	Номер поворачиваемой связи	Взаимодействующие группы	Расстояние между группами, Å	Расстояние между ближайшими атомами, Å	Статистический вес
120	$\Phi_4, \Phi_5, \Phi_6, \Phi_7, \Phi_8$	$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$	3,03	2,01 (H . . . H)	$\sigma = 0,43$
120	Φ_2, Φ_{10}	$\text{C} \dots \text{CH}_2$	2,95	2,46 (C . . . H)	$\sigma_Y = 1$
120	Φ_3, Φ_9	$\text{CO} \dots \text{CH}_2$	3,02	2,11 (C . . . H)	$\sigma_S = 0,5-1$
180	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{O}$	9,39	8,35 (O . . . O)	$\sigma_B = 1$
90, 270	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{O}$	10,06	9,68 (O . . . O)	$\sigma_B = 1$

* Расстояния рассчитаны при значении $\theta_{12} = 68^\circ$.

Таблица 3

Взаимодействие II порядка *

Угол поворота, градусы	Номер вращаемой связи	Взаимодействующие группы	Расстояние между группами, Å	Статистический вес
120, -120	$\Phi_4, \Phi_5; \Phi_5, \Phi_6; \Phi_6, \Phi_7;$ Φ_7, Φ_8	$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$	2,69	$\omega = 0,034$
120, -120	$\Phi_2, \Phi_3; \Phi_9, \Phi_{10}$	$\text{O} \dots \text{CH}_2$	2,71	$\omega_{Y\delta} = 0,05-0,20$
120, -120	$\Phi_3, \Phi_4; \Phi_8, \Phi_9$	$\text{CO} \dots \text{CH}_2$	2,69	$\omega_\delta = 0,05-0,20$
90, 90; 270, 270	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{CO}$	10,75	$\omega_B = 1$
90, 270; 270, 90	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{CO}$	10,47	$\omega_B = 1$
90, 180; 270, 180	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{CO}$	11,04	$\omega_B = 1$
180, 90; 180, 270	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{CO}$	9,92	$\omega_B = 1$
180, 180	Φ_{12}, Φ_{13}	$\text{CO} \dots \text{CO}$	10,02	$\omega_B = 1$

* Расстояния рассчитаны при значении $\theta_{12} = 68^\circ$.

По определению $\sigma(\varphi_i^l) = \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^l) = 1$ транс-конфигурация имеет статистический вес, равный единице. Так как при вращении вокруг одной только связи расстояние между соседями II порядка остается еще значительным, $\omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^2) = \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^3) = \dots = \omega(\varphi_{i-1}^1, \varphi_i^n) = \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^1) = \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^4) = \dots = \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^1) = 1$. При одновременном вращении вокруг двух связей это расстояние может как уменьшаться до полного перекрывания взаимодействующих групп, так и увеличиваться, приводя к значениям $\omega(\varphi_{i-1}^k, \varphi_i^l)$ от 0 до 1 и даже более, при особых обстоятельствах. С учетом этого матрица U_i принимает вид:

$$U_i = \begin{vmatrix} 1 & \sigma(\varphi_i^2) \dots \dots \dots \sigma(\varphi_i^n) \\ 1 & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^2) \dots \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^2, \varphi_i^n) \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ 1 & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^{m-1}, \varphi_i^2) \dots \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^{m-1}, \varphi_i^n) \\ 1 & \sigma(\varphi_i^2) \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^2) \dots \sigma(\varphi_i^n) \omega(\varphi_{i-1}^m, \varphi_i^n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Для полиметиленовой цепи (три вращательных состояния: *транс*, *гом⁺*, *гом⁻*) матрица U_i имеет вид:

$$U_i = \begin{vmatrix} 1 & \sigma_i & \sigma_i \\ 1 & \sigma_i & \sigma_i \omega_i \\ 1 & \sigma_i \omega_i & \sigma_i \end{vmatrix}, \quad (3)$$

где σ_i означает статистический вес взаимодействия I порядка при *гом*-вращении около связи i , а ω_i — статистический вес взаимодействия II порядка, когда Φ_{i-1} и Φ_i являются *гом⁺*-*гом⁻* или *гом⁻*-*гом⁺*. Так как при вращении *гом⁺*-*гом⁺* и *гом⁻*-*гом⁻* взаимодействующие группы находятся на противоположных сторонах плоскости связей $i-1$ и i , расстояние, разделяющее их, велико и соответствующие статистические веса принимаются равными единице.

Так как связи 1 и 11 по предположению должны быть только в *транс*-положении, матрицы статистических весов U_1 и U_{11} имеют вид:

$$U_1 = U_{11} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (4)$$

Далее, в соответствии с рис. 1 и формулой (3) получим все остальные матрицы статистических весов связей от 2 до 10.

$$U_2 = \begin{vmatrix} 1 & \sigma_\gamma & \sigma_\gamma \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (5)$$

$$U_3 = \begin{vmatrix} 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta \\ 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta \omega_{\gamma\delta} \\ 1 & \sigma_\delta \omega_{\gamma\delta} & \sigma_\delta \end{vmatrix} \quad (6)$$

и т. д.

Так как вращение вокруг виртуальных связей считается свободным, то состояние этих связей можно представить усредненным состоянием с матрицей статистических весов, равной единице. Тогда матрица U_{12} представится столбцом

$$U_{12} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad (7)$$

второй и третий элемент которого равны нулю из-за того, что вращение вокруг предыдущей связи l_{11} запрещено. Матрица U_{13} будет равна единице

$$U_{13} = 1 \quad (8)$$

При расчете невозмущенных размеров цепи с учетом неравноценности поворотов вокруг связей l_{12} и l_{13} на 0, 90, 180 и 270° матрицы U_{12} и U_{13} следует составлять согласно формуле 2. При равноценности этих поворотов (все статистические веса равны единице) расчет размеров цепи с использованием матриц U_{12} и U_{13} , составленных согласно формуле (2), дает, естественно, тот же результат, что и расчет с матрицами U_{12} и U_{13} , согласно формулам (7) и (8).

Обсуждение результатов

Расчет невозмущенных размеров цепи проводили по формуле (24) работы [3]:

$$\langle r^2 \rangle_0 / n l^2 = 1 + (2/n l^2) | 10000 | \left(\overline{g(\xi)}^{x-1} \overline{g(\xi')} \right) \begin{vmatrix} 0 \\ l_n \\ 1 \end{vmatrix} \quad (9)$$

Здесь $(\langle r^2 \rangle_0)^{1/2}$ — невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи, n — число скелетных связей, $(l^2)^{1/2} = 6,75 \text{ \AA}$ — среднеквад-

ратичная длина связи, усредненная по всем скелетным связям повторяющейся единицы, l_n — столбец-вектор, представляющий конечную группу цепи, x — число повторяющихся единиц, $\bar{g}(\xi)$ и $\bar{g}(\xi'')$ — суперматрицы статистических весов и преобразований координат.

Можно заметить, что уже после v последовательных операций возведения в степень матрица $(\bar{g}(\xi))^v$ с достаточной степенью точности принимает вид

$$(\bar{g}(\xi))^v = \begin{vmatrix} 1 & A & B & 0 & D \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & 0 & 0 & F \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (10)$$

a

$$\bar{g}(\xi'') \begin{vmatrix} 0 \\ l_n \\ 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} d \\ e \\ f \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix}, \quad (11)$$

то есть последнему столбцу матрицы $\bar{g}(\xi)$. Это дает возможность для нахождения величины характеристического отношения $c_k = \langle r^2 \rangle_0 / n \bar{l}^2$ воспользоваться рекуррентной формулой

$$c_k = 1 + \frac{2 [d + Ae + B - AE - BF + (D + AE + BF)k]}{\xi(1 + vk)\bar{l}^2} \quad (12)$$

($k = (n - \xi) / v\xi = 1, 2, 3, \dots$). ($\xi = 13$ — число скелетных связей в повторяющейся единице цепи). Отсюда предельная величина характеристического отношения

$$c_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{n \bar{l}^2} = 1 + \frac{2(D + AE + BF)}{\xi v \bar{l}^2}. \quad (13)$$

На рис. 3 представлена величина характеристического отношения c_n в зависимости от степени полимеризации x и от числа скелетных связей в цепи n при различных значениях дополнительного угла у центрального углеродного атома бисфенола. Сравнение с экспериментальными невозмущенными размерами проводили на продукте поликонденсации хлорангидрида себациновой кислоты и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) с молекулярными весами M_w фракций от 1500 до 25 000. На кривой вязкости $\lg [\eta] - \lg M$ в тетрахлорэтане в области M_w от 2000 до 6000 имеется линейный участок с наклоном $a \approx 0,5$, что, согласно [7], позволяет определить величину $K = [\eta] / M^{0.5} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ (K — константа в уравнении Марка — Хаувинка). В области $M_w > 6000$ $a = 0,80$. Взяв величину константы Флори $\Phi = 2,6 \cdot 10^{21}$ в соответствующих единицах, получаем $(\langle r^2 \rangle_0 / M)_\infty = (K / \Phi)^{1/3} = 0,81 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{г}\cdot\text{моль}$. Теоретическое значение $(\langle r^2 \rangle_0 / M)_\infty$ для данного полимера будет $(\langle r^2 \rangle_0 / M)_\infty = \left(\frac{\langle r^2 \rangle_\infty}{n \bar{l}^2} \right)_\infty \times \frac{\xi \bar{l}^2}{M_0} = 0,85; 0,82; 0,79; 0,76$ и $0,72 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{г}\cdot\text{моль}$ при значениях $\theta_{12} = 61, 65, 68, 71$ и 75° . Здесь M_0 — молекулярный вес повторяющейся единицы цепи, равный 484,5. Очевидно, что наличие боковой фталидиной группировки, включающей в себя центральный углеродный атом C_{12} , должно увеличить величину угла θ_{12} до $65-70^\circ$. Учитывая это, а также не-

который произвол, допускаемый в оценке статистических весов связей и экспериментального значения K , согласие теоретического значения c_∞ и экспериментального следует считать хорошим. Подробный анализ гидро-

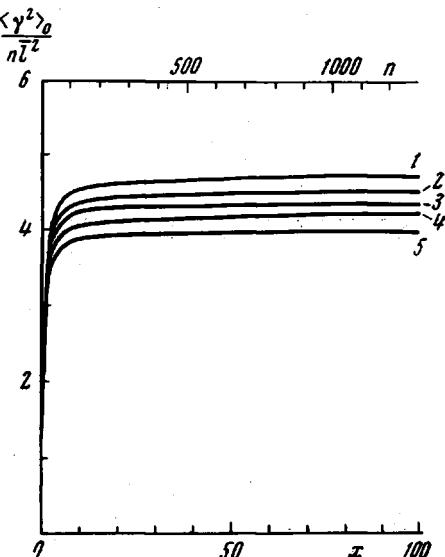


Рис. 3. Зависимость характеристического отношения c_n от числа скелетных связей цепи n и от числа повторяющихся единиц x при $\sigma_x = 0,43$; $\sigma_y = \sigma_z = \sigma_w = 1$; $\omega = 0,034$; $\omega_{y,z} = \omega_{x,w} = 0,10$; $\omega_v = 1$. Кривые 1—4 отвечают значениям дополнительного угла у центрального углеродного атома бисфенола (1 — 61; 2 — 65; 3 — 68; 4 — 71 и 5 — 75°); соответствующие им значения c_∞ равны 4,72; 4,52; 4,37; 4,21 и 3,99

динамических характеристик данного полимера и обсуждение кривой вязкости будут предметом следующего сообщения.

Выводы

1. В предположении отсутствия вращения около эфирной связи вычислены невозмущенные размеры цепей полиарилатов на основе себациновой кислоты и бисфенолов ($\langle r^2 \rangle_0 / n l^2$) $_\infty = 4,72; 4,52; 4,37; 4,21$ и $3,99$ для значений дополнительного угла у центрального углеродного атома бисфенола $61, 65, 68, 71$ и 75° .

2. Для продукта поликонденсации хлорангидрида себациновой кислоты и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) проведено сравнение теоретических и экспериментальных невозмущенных размеров цепи и показано их достаточно хорошее совпадение.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 51, 1060, 1964.
2. P. J. Flory, R. L. Jernigan, J. Chem. Phys., 42, 3509, 1965.
3. P. J. Flory, A. D. Williams, J. Polymer Sci., 5, A-2, 399, 1967.
4. A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 5, A-2, 417, 1967.
5. H. J. M. Bowen, L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, The Chemical Society, London, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
7. U. Bianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1759, 1968.

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF POLYARYLATES. POLYARYLATES ON THE BASIS OF SEBACIC ACID

AND BISPHENOLES

V. M. Men'shov

Summary

Calculation of unperturbed dimensions ($\langle r^2 \rangle_0 / n l^2$) $_\infty$ of chain of polyarylate based on sebacic acid and bisphenoles with central carbon atom with two symmetrical groups or included into cyclic group has been performed on Flory's method. The theoretical values of ($\langle r^2 \rangle_0 / n l^2$) $_\infty = 4,72, 4,52, 4,37, 4,21$ and $3,99$ for the supplemental angles $61, 65, 68, 71$ and 75° , value $4,16$ for the polyarylate on the basis of sebacic acid and poly-3,3-bis-(hydroxyphe-nyl)phthalide (phenolphthaleine).