

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 9

УДК 541.64 : 532.77

ГИБКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛОСКИЕ  
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ

T. M. Бирштейн

Теоретически рассмотрена гибкость макромолекул, содержащих ароматические циклы в главной цепи. Показано, что изломы между двумя линейными звеньями, каждое из которых содержит плоский цикл, благодаря симметрии цикла и возможности его поворотов, являются источником почти свободного вращения около этих звеньев. В результате гибкость полимерной цепи оказывается функцией лишь средней длины линейных звеньев в цепи и угла между соседними звеньями. Амидные группы цепи находятся в транс-конфигурации и в случае цепей, содержащих изломы, могут рассматриваться как часть линейного звена. Выведены формулы для расчета размеров цепи и проведен их расчет.

В случае цепей, в которых линейные участки сочленены друг с другом только через амидные (или сложноэфирные) группы, внутреннее вращение осуществляется около системы почти параллельных связей и не способно привести к заметной свернутости цепи. Поэтому цепи такой структуры обладают высокой жесткостью (персистентная длина 500 $\text{\AA}$ ), являющейся прямым следствием их геометрической структуры при транс-конфигурации амидных (или сложноэфирных) групп.

Для широкого класса полимеров (полииимида, полиэфиримида, полiamидокислоты, полиоксифенилены и др.), привлекающих к себе внимание [1–4] в связи с их ценными техническими свойствами: термостойкостью, прочностью, способностью к самоорганизации и т. п.— характерно наличие в основной цепи плоских циклических группировок, сочлененных как непосредственно, так и через мостиковые группы. Такие группы существенным образом влияют на свойства полимеров. Структура и гибкость сочленения определяют набор конформаций и гибкость индивидуальной цепи. Это в свою очередь определяет способ взаимной укладки цепей в блочном полимере, где сильное межмолекулярное взаимодействие плоских циклов стабилизирует конформации цепей, наиболее выгодные для межмолекулярных взаимодействий.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению конформаций и гибкости индивидуальных полимерных цепей, содержащих группировки типа Ph—X—Ph, где Ph—плоская циклическая группа (например, фенильный цикл), а X—мостиковая группа, содержащая как один ( $X=-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CO-$ ), так и два ( $X=-CONH-$ ,  $-COO-$ ) атома главной цепи. Мы будем называть их одно- и двухатомными сочленениями.

**Геометрия цепей.** На рис. 1 приведено несколько полимерных цепей в вытянутой плоской конформации. С геометрической точки зрения эти цепи имеют следующие общие черты. Во всех случаях имеются протяженные линейные звенья, содержащие несколько химических связей, включая плоские циклы. Имеется три типа сочленений звеньев: 1) сочленения на одноатомных мостиках типа Ph—X—Ph, 2) сочленения на циклах при нелинейном расположении связей главной цепи (например, при включении фенильного цикла в цепь в мета-положении) и 3) сочленения на двухатомных мостиках. В случаях 1 и 2 два протяженных звена непосредствен-

но примыкают друг к другу, в случае 3 между ними находится амидная (сложноэфирная) связь.

Рассмотрим условия внутреннего вращения около  $i$ -й связи полимерной цепи, т. е. возможные конформации тройки звеньев  $i-1, i, i+1$  (рис. 2,  $a$ ), исключая из рассмотрения амидную (сложноэфирную) связь.

В полимерных цепях с короткими звеньями, соединяющими соседние атомы главной цепи (например, в обычных поливиниловых полимерах), конформация тройки звеньев определяется прямым взаимодействием атомов (взаимодействие  $X_{i-1}$  с  $X_{i+2}$ ) и связей (взаимодействие связей  $i-1$  и

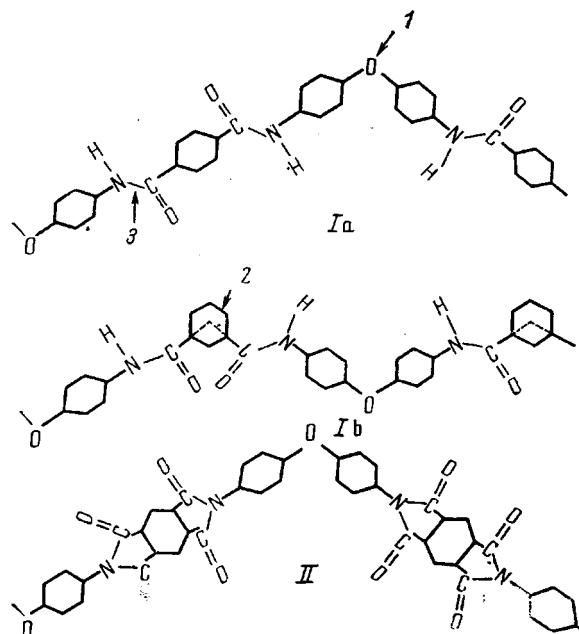


Рис. 1. Примеры рассматриваемых цепей. Для структур I, II  $k=1$ ; 1-3 — типы сочленений, обсуждаемых в тексте

$i+1$ ), присоединенных к оси вращения [5-7]. В нашем случае из-за большой длины оси вращения эти взаимодействия становятся несущественными. Определяющую роль в заторможенности вращения играет при этом возможность выхода ароматического цикла, принадлежащего  $i$ -й связи, из плоскостей соседних пар звеньев, т. е. плоскостей  $(i-1, i)$  и  $(i, i+1)$  (рис. 2, б). Действительно, поворот связи  $i+1$  около  $i$ -й может рассматриваться как сумма поворотов плоскости цикла относительно плоскости  $(i-1, i)$  и плоскости  $(i, i+1)$  относительно плоскости цикла (рис. 2, б и в).

Поэтому анализ условий внутреннего вращения в полимерной цепи сводится к исследованию возможности вращения плоских циклов, входящих в остаток макромолекулы. Это, в свою очередь, сводится к изучению внутреннего вращения в модельных соединениях типа  $\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}$ , содержащих два протяженных звена цепи (рис. 2, г).

В случае, когда  $\text{X}$  — двухатомный мостик, необходимо исследовать также возможность вращения около амидной (сложноэфирной) связи. Этот вопрос сводится к анализу вращения около такой связи в модельных соединениях типа  $\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}$  с двухатомным  $\text{X}$  (рис. 2, д).

**Условия внутреннего вращения в цепи.** Вращение Ph-циклов в соединениях типа  $\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}$  определяется зависимостью конформационной энергии от углов поворота плоскостей циклов относительно плоскости

пары связей главной цепи, сочлененных в X (в случае одноатомного X (рис. 2, *г*)), или относительно плоскости мостика (в случае плоского двухатомного X, (рис. 2, *д*)). Потенциальные карты для таких соединений были рассчитаны Зубковым, Милевской и нами [8–10] с помощью квантово-химического метода ЕНТ. Рассматривались соединения с одноатомными и двухатомными мостиками. Полученные результаты показывают, что благодаря симметрии фенильных циклов в конформационном пространстве их вращения имеется ряд симметрично расположенных эквиэнергетических минимумов энергии, положение которых зависит от химической структуры мостика. Во всех случаях, исключая фенильный цикл, соседний с эфирным кислородом в Ph—CO—O—Ph, минимумы энергии соответствуют повороту плоскости цикла относительно плоскости остова. Отсюда следует, что усредненные тригонометрические функции углов внутреннего вращения фенильных циклов  $\cos \varphi$ ,  $\cos \psi$  (рис. 2) обращаются в нуль, т. е. что такое вращение оказывается в термодинамическом смысле свободным, не заторможенным. Соответственно свободным оказывается и вращение около связей полимерной цепи, примыкающих к мостиковым группам.

Что касается структуры самих двухатомных мостиков  $-\text{CO}-\text{Z}-$ , где  $\text{Z}=-\text{NH}-$  или  $=\text{O}-$ , то расчет [10] методом ЕНТ показал,

Рис. 2. Внутреннее вращение в цепи (*а*),

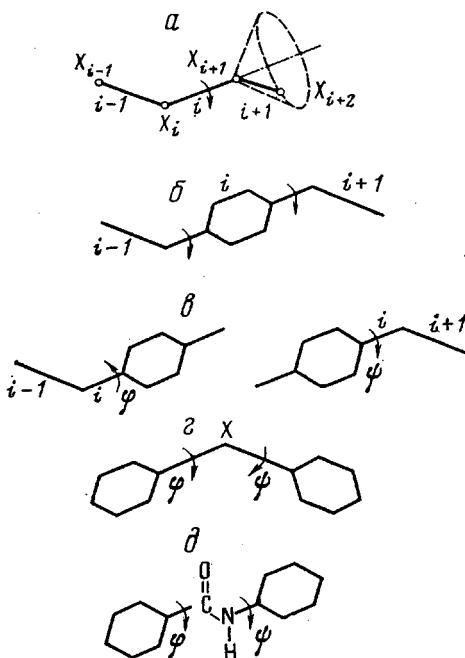
вращение около связи, содержащей Ph (*б*, *в*), модельные соединения (*г*, *д*)

что для них заметно более выгодной является *транс*- и *цис*-форм (5–7 ккал/моль), так что вращение около связей C—N и C—O практически не имеет места, и амидные или сложноэфирные группы всегда имеют плоскую *транс*-структуру.

**Модель полимерной цепи.** Рассмотрим класс полимерных цепей, в которых имеются связи двух типов: 1) сочлененные с мостиками одним или обоими концами и 2) внутренние C—NH- или C—O-связи двухатомных мостиков. Как было показано выше, около связей первого типа осуществляется свободное вращение, около связей второго типа вращение полностью заторможено, для них реализуется плоская *транс*-структура.

Пользуясь методами конформационной статистики [5–7], можно непосредственно вычислить средний квадрат расстояния между концами таких цепей. Мы полагаем целесообразным, однако, упростить рассмотрение, введя примитивную модель. Приближенный подход дает в нашем случае большую наглядность и может быть полезен для оценки гибкости и сопоставления различных цепей.

Рассмотрим участок цепи (рис. 1, 2) вблизи сочленения Ph—CO—Z—Ph ( $Z=-\text{NH}-$  или  $=\text{O}-$ ). В области такого сочленения осуществляется вращение лишь около двух связей  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}'$  и  $\text{Z}-\text{C}_{\text{Ph}}$ , которые при плоской *транс*-структуре  $-\text{CO}-\text{Z}-$  приближенно параллельны друг другу. Очевидно, что вращение около двух почти параллельных связей не может привести к заметному изгибу цепи на этом участке, т. е. сочленение типа Ph—CO—Z—Ph не вносит большой гибкости в полимерную цепь.



Поэтому для цепей, содержащих другие типы сочленений между звеньями (одноатомные мостики, нелинейные включения циклов), можно приближенно заменить участок Ph—CO—Z—Ph одной связью со свободным вращением около нее. Такая замена не вносит большой погрешности, так как длина поперечной связи C'—Z невелика сравнительно с длиной примыкающих связей. С другой стороны, возможность пренебречь источником небольшой гибкости в цепях, содержащих гибкие сочленения, базируется на приближенной аддитивности вкладов различных факторов в гибкость цепи. Как показано в [11, 12], если в цепи имеется два типа источников (два механизма) гибкости, то персистентная длина цепи  $a$  определяется соотношением

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}, \quad (1)$$

где  $a_i$  — персистентные длины гипотетических цепей с источником гибкости лишь  $i$ -го типа ( $i=1, 2$ ). Очевидно, если  $a_2 \gg a_1$ , то  $a \approx a_1$ .

Таким образом, моделью рассматриваемых макромолекул может служить цепь, в которой осуществляется свободное вращение около всех звеньев цепи.

Особая ситуация имеет место, когда все сочленения в цепи принадлежат к типу Ph—CO—Z—Ph. В этом случае в рамках предлагаемой модели цепь представляет собой жесткую палку — одно «звено». Условием абсолютной жесткости цепи является при этом строгая параллельность звеньев Ph—C' и Z—Ph и жесткая плоская транс-структура сочленения —CO—Z. Нарушение этих условий приводит к реализации в таких цепях небольшой гибкости.

Размеры полимерных цепей со свободным внутренним вращением при сложной химической структуре мономерной единицы. Рассматриваемые полимерные цепи содержат в мономерной единице несколько звеньев различной длины. Выведем общие формулы для среднего квадрата расстояния между концами  $\bar{h}^2$  и персистентной длины  $a$  таких цепей. Начнем с общего случая, когда вращение около отдельных звеньев может быть заторможенным, однако звенья врачаются независимо, корреляция между вращениями отсутствует. Именно такая ситуация выполняется в интересующих нас цепях при строгом рассмотрении.

Пользуясь стандартными методами конфигурационной статистики [5–7], т. е. вводя локальные системы координат, связанные со всеми парами соседних звеньев, и осуществляя последовательное проектирование звеньев на оси локальных систем координат с помощью усредненных матриц косинусов углов между осями соседних систем, получаем общее выражение

$$h^2/n = \sum_{\alpha=1}^v l_\alpha^2 + 2 \sum_{\alpha=1}^v \sum_{\beta=\alpha+1}^v l_\alpha \Pi_{\alpha,\beta-1} l_\beta + 2 \sum_{\alpha=1}^v l_\alpha \Pi_{\alpha,v} \frac{E}{E-T} \sum_{\beta=1}^v \Pi_{1,\beta-1} l_\beta, \quad (2)$$

где  $n$  — степень полимеризации;  $v$  — число связей (звеньев) в главной цепи мономерной единицы;  $l_\alpha$  — вектор связи номера  $\alpha$  в мономерной единице (в системе координат, определяемой этой связью);  $\Pi_{\alpha,\beta}$  — усредненная матрица косинусов углов между осями систем координат, связанными со звеньями номеров  $\alpha$  и  $\beta+1$  в одной мономерной единице;  $T_\alpha$  — то же для звеньев номеров  $\alpha$  и  $\alpha+1$ ;  $E$  — то же для звеньев номера 1 в соседних мономерных единицах

$$\Pi_{\alpha,\beta} = T_\alpha T_{\alpha+1} \dots T_\beta \quad v > \beta \geq \alpha \geq 1 \quad (3)$$

$$T = \Pi_{1,v} = T_1 T_2 \dots T_v \quad (4)$$

$\Pi_{\alpha,\beta} = E$ ,  $E$  — единичная матрица. В простейшем случае свободного вращения единственной компонентой матриц  $T_\alpha$ , входящей в формулы (3), (4), оказывается косинус угла  $\gamma_\alpha$  между звеньями номеров  $\alpha$  и  $\alpha+1$  ( $\Pi - \gamma_\alpha$  — валентный угол). Заменяя  $T_\alpha$  на  $\cos \gamma_\alpha$ , получаем из формулы (2) с учетом (3), (4)

$$\frac{h^2}{n} = \frac{\sum_{\alpha=1}^v l_\alpha^2 [1 + (\cos \gamma_1 \dots \cos \gamma_v)] + 2 \sum_{\beta=2}^{v-1} \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} l_\alpha l_\beta [(\cos \gamma_\alpha \dots \cos \gamma_{\beta-1}) + (\cos \gamma_\beta \dots \cos \gamma_v) (\cos \gamma_1 \dots \cos \gamma_{\alpha-1})]}{1 - (\cos \gamma_1, \dots, \cos \gamma_v)} \quad (5)$$

Если все валентные углы в цепи одинаковы  $\gamma_\alpha = \gamma$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, v$ ), что приближенно выполняется в рассматриваемых нами цепях, то выражение (5) существенно упрощается

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{n} &= \frac{\sum_{\alpha=1}^v l_\alpha^2 (1 + \cos^\nu \gamma) + 2 \sum_{\alpha=1}^{v-1} \sum_{\beta=2}^v l_\alpha l_\beta (\cos^{\beta-\alpha} \gamma + \cos^{\nu-\beta-\alpha} \gamma)}{1 - \cos^\nu \gamma} = \\ &= \sum_{\alpha=1}^v \sum_{\delta=0}^{v-1} l_\alpha l_{\text{mod}_v(\alpha+\delta)} \frac{\cos^{\delta} \gamma + \cos^{\nu-\delta} \gamma}{1 - \cos^\nu \gamma} \end{aligned} \quad (6)$$

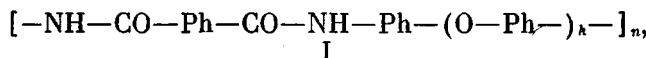
Здесь  $\text{mod}_v(\alpha+\delta) = \alpha+\delta$  и  $\alpha+\delta-v$  при  $\alpha+\delta \leq v$  и  $\alpha+\delta > v$  соответственно.

В случае равенства всех связей ( $v=1$  или  $l_\alpha = l$ ) это выражение переходит в известную формулу Эйринга

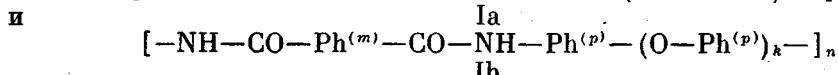
$$h^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (7)$$

Величина  $\overline{h^2}/n$  или эквивалентные ей величины — число мономерных единиц в жестком сегменте или  $h^2/h_{\text{с.вр}}^2$  — обычно используются как мера гибкости цепей. Это вполне оправдано для химически более простых цепей (например, поли- $\alpha$ -олефинов), содержащих в мономерной единице две связи  $-\text{C}-\text{C}-$ . В случае рассматриваемых нами цепей с различным числом и длиной звеньев в мономерной единице при свободном вращении эти величины не являются характерными. Они не позволяют сравнивать жесткость различных полимеров. Естественной мерой гибкости являются в этом случае лишь абсолютные величины — длина сегмента Куна  $A$  эквивалентной свободно-сочлененной цепи или персистентная длина  $a = A/2 = \overline{h^2}/2$ , где  $L = nd$  — длина цепи, а  $d$  — проекция мономерной единицы на ось полностью вытянутой цепи. Качественной характеристикой гибкости в случае цепей, не содержащих особо массивных привесков, может служить также величина  $\overline{h^2}/M = \overline{h^2}/nM_0$ , учитывающая размер мономерной единицы с помощью ее молекулярной массы  $M_0$ .

Рассчитаем по формуле (6) размеры и гибкость полимерных цепей со структурой хребта вида



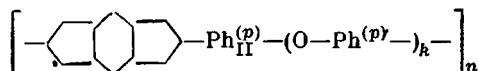
где  $k=0, 1, \dots$ . Рассмотрим два варианта включения фенильных колец в главную цепь



**Вычисленные характеристики полимерных цепей**

Структура	$\bar{h}^2/n, \text{ \AA}^2$	$L/n, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$a/\bar{l}$
Ia: $k=1$	1015	15,9	32	1,7
	897	21,7	21	1,8
	923	25,8	18	1,8
	$k \rightarrow \infty$		10	1,7
Ib: $k=0$	492	11,1	22	1,7
	508	15,9	16	1,7
	579	20,8	14	1,8
	$k \rightarrow \infty$		10	1,7
II:	950	15,4	31	1,7
	846	21,2	20	1,7
	884	25,1	18	1,7
	$k \rightarrow \infty$		10	1,7
III Без крутильных колебаний у C'-N $\Delta\gamma=4,5^\circ$ $\Delta\gamma=3^\circ$	6500	6,3	510	—
	$4,3 \cdot 10^4$		1000	—
Только крутильные колебания у C'-N $\Delta\varphi=5^\circ$ $\Delta\varphi=10^\circ$	$8 \cdot 10^4$		6500	—
	$2 \cdot 10^4$		1600	—
Суммарный эффект			400–500	—
IV Без крутильных колебаний у C'-N $\Delta\gamma=4,5^\circ$ $\Delta\gamma=3^\circ$	$1,3 \cdot 10^4$	12,6	510	—
	$2,6 \cdot 10^4$		1000	—
Только крутильные колебания у C'-N $\Delta\varphi=5^\circ$ $\Delta\varphi=10^\circ$	$1,6 \cdot 10^5$	—	6500	—
	$4 \cdot 10^4$	—	1600	—
Суммарный эффект	—	—	400–500	—

Здесь  $\text{Ph}^{(p)}$  и  $\text{Ph}^{(m)}$  означают фенильные циклы, включенные в *пара*-и *мета*-положениях соответственно. Структуры I соответствуют, в частности, структуре полиамидокислот. Рассмотрим также соответствующие полимины



Рассчитанные для этих цепей значения  $\bar{h}^2/n$  приведены в таблице. Там же приведены значения персистентной длины  $a$ , а также отношение  $a$  к

средней длине звена в мономере  $\bar{l} = \sum_{a=1}^v l_a/v$ .

Остановимся подробнее на геометрии исследованных цепей (рис. 1 и 3). В случае Ia при всех  $k \neq 0$  цепи приближенно описываются совокупностью звеньев, соединяющих соседние атомы кислорода при свободном вращении около звеньев. Случай  $k=0$ , когда в цепи отсутствуют гибкие сочленения, требует специального анализа.

В каждой мономерной единице цепи Ia при  $k \neq 0$  имеется  $k$ -связей: одна длинная связь  $l_1$  и  $k-1$  – коротких связей  $l_2$  (рис. 3, a).

$$l_1 \approx 2l_{\text{O}-\text{Ph}} + 3l_{\text{Ph}} + 2l_{\text{N}-\text{Ph}} + 2l_{\text{C}'-\text{Ph}} + 2 \frac{1}{2} l_{\text{C}'-\text{N}} \approx 18,4 \text{ \AA}$$

$$l_2 = l_{\text{Ph}} + 2l_{\text{O}-\text{Ph}} \approx 5,6 \text{ \AA}.$$

( $l_{\text{Ph}}$  – максимальная длина фенильного цикла).

Углы между связями определяются валентным углом у эфирного кислорода (мы приняли его равным  $120^\circ$ ). Средняя длина звена в мономерной единице  $\bar{l} = \frac{l_1 + (k-1)l_2}{k}$

Эта геометрия характеризует также цепи II при замене  $l_1$  на  $l'_1 = 17,8 \text{ \AA}$ .

В случае Ib появляется дополнительное сочленение в  $\text{Ph}^{(m)}$  со свободным вращением около связей, включающих амидные группы. Поэтому в такой цепи заметная гибкость проявляется уже при  $k=0$ , когда цепь представляется совокупностью звеньев длины  $l_3 \approx 2l_{\text{Ph}} + 2l_{\text{C}-\text{Ph}} + 2l_{\text{N}-\text{Ph}} +$

$$+ 2 \frac{1}{2} l_{\text{C}-\text{N}} \approx 12,8 \text{ \AA}. \text{ При } k \neq 0 \text{ в рассма-}$$

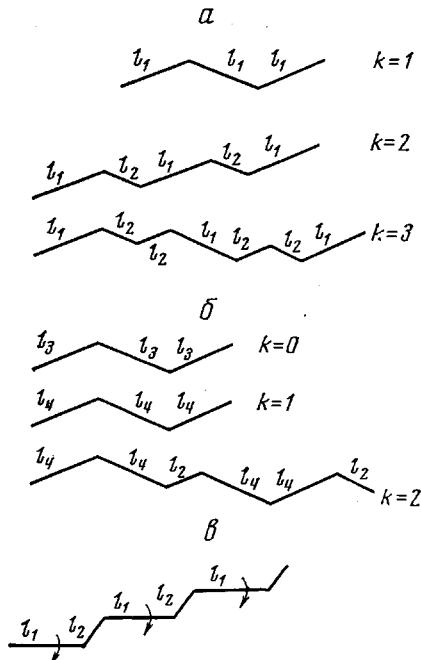


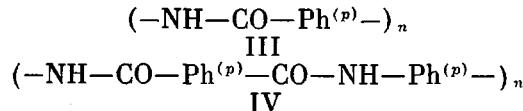
Рис. 3. Геометрия цепей Ia, II (a), Ib (b) и III, IV (c)

$$a \approx (1,7-1,8)\bar{l}, \quad (8)$$

где  $\bar{l}$  — средняя длина звена цепи. Для рассмотренных нами цепей значения персистентных длин записываются в соответствии с выражением (8) в виде

$$\begin{aligned} \text{Ia: } a &= \left( 10 + \frac{22}{k} \right) \text{ \AA}; & \text{II: } a &= \left( 10 + \frac{12}{k+1} \right) \text{ \AA}; \\ \text{Ib: } a &= \left( 10 + \frac{21}{k} \right) \text{ \AA} & \text{III: } a &= \left( 10 + \frac{21}{k} \right) \text{ \AA} \\ \text{IV: } a &= \left( 10 + \frac{21}{k} \right) \text{ \AA} & \end{aligned} \quad (9)$$

Размеры полимерных цепей ароматических полиамидов, не содержащих гибких сочленений. Рассмотрим полимерные цепи, в которых протяженные линейные связи сочленены друг с другом только через группы  $-\text{CO}-\text{NH}-$  или  $-\text{CO}-\text{O}-$ , в частности цепи



Структура IV соответствует Ia при  $k=0$ .

травляемом приближении можно считать, что каждая мономерная единица содержит две связи длиной  $l_1 = l_{\text{h}} = 9,2 \text{ \AA}$  и  $(k-1)$  связей длиной  $l_2 = 5,6 \text{ \AA}$  (рис. 3).

Как видно из таблицы, во всех случаях цепи обладают заметной гибкостью, увеличивающейся с ростом  $k$ , т. е. с ростом числа эфирных сочленений. Предельный случай ( $k \rightarrow \infty$ ) отвечает для всех трех структур молекуле поли-*p*-оксифенилена ( $-\text{Ph}^{(p)}-\text{O}-$ )<sub>n</sub>.

Значения персистентной длины для полииамидов II близки к соответствующим значениям для полииамидокислот Ia при *para*-положении фенильных циклов. В случае Ib наблюдается большая гибкость.

Во всех рассмотренных случаях цепей со свободным вращением и одинаковыми валентными углами ( $\sim 120^\circ$ ) приближенно выполняется простое соотношение

$$a \approx (1,7-1,8)\bar{l}, \quad (8)$$

Поскольку группы  $-\text{CO}-\text{Z}-$  ( $\text{Z}=-\text{NH}-$  или  $-\text{O}-$ ) имеют плоскую *транс*-структуру, вращение в таких цепях возможно лишь около каждой второй связи цепи (рис. 3, *в*). Если бы валентные углы  $\text{Ph}-\text{C}'-\text{Z}$  и  $\text{C}'-\text{Z}-\text{Ph}$  совпадали, то такое вращение не приводило бы к скручиванию цепи, так как при любых поворотах около системы параллельных связей цепь сохраняет предельно вытянутую структуру (рис. 3, *в*). Рассматриваемая цепь может закручиваться в результате внутреннего вращения, лишь в том случае, если валентные углы  $-\text{C}'-$  и  $-\text{Z}-$  в цепи различаются.

Другим источником гибкости цепи могут служить малые колебания, осуществляющиеся около *транс*-расположения амидной или сложноэфирной группы.

При расчете гибкости цепей учтем, что, как уже отмечалось, вклады механизмов гибкости в величину  $1/a$  приближенно аддитивны (формула (1)). Начнем с анализа одного из вкладов — влияния отличия валентных углов, полагая, что осуществляется свободное вращение около связей, примыкающих к амидным (сложноэфирным) группам, тогда как сами эти группы имеют жесткую *транс*-структурную.

В случае III полимерная цепь представляется последовательностью связей  $\overset{\wedge}{l_1}=l_{\text{N-Ph}}+l_{\text{Ph}}+l_{\text{Ph-C}}=5,7 \text{ \AA}$  и  $\overset{\wedge}{l_2}=l_{\text{C'-N}}=1,32 \text{ \AA}$  со свободным вращением около  $\overset{\wedge}{l_1}$  и отсутствием вращения около  $\overset{\wedge}{l_2}$ . Валентные углы заданы

$$\text{соотношением } (\overset{\wedge}{l_1} \overset{\wedge}{l_2})^{(i+1)} = \gamma_1, \quad (\overset{\wedge}{l_2} \overset{\wedge}{l_1})^{(i+2)} = \gamma_2, \text{ где } \overset{\wedge}{l_\alpha}^{(i)} \text{ — вектор } i\text{-й связи.}$$

По формулам (2)–(4), пользуясь усредненными матрицами косинусов углов между системами координат, связанными с соседними звеньями [6]

$$T_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \sin \gamma_1 & 0 & \cos \gamma_1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} -\cos \gamma_2 & 0 & \sin \gamma_2 \\ 0 & -1 & 0 \\ \sin \gamma_2 & 0 & \cos \gamma_2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

для свободного вращения и *транс*-конформации соответственно (локальные системы координат введены как в [6]), получаем

$$\frac{\overline{h^2}}{n} = \frac{(l_1 \cos \Delta \gamma + l_2 \cos \gamma)^2}{\sin^2 \Delta \gamma}, \quad (12)$$

где  $\Delta \gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)/2$ ,  $\gamma = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ .

Учитывая, что  $L/n \approx l_1 + l_2 \cos \gamma$  и что при малых  $\Delta \gamma \cos \Delta \gamma \approx 1$ , получаем для персистентной длины

$$a_1 \approx \frac{l_1 + l_2 \cos \gamma}{2 \sin^2 \Delta \gamma} \approx \frac{L/n}{2 \sin^2 \Delta \gamma} \quad (13)$$

Полагая  $\gamma_1 = 66^\circ$  и  $\gamma_2 = 57^\circ$ , получаем значения параметров гибкости, приведенные в таблице.

Для оценки вклада крутильных колебаний звеньев около амидной связи предположим, что такие колебания осуществляются в прямоугольной яме полушириной  $\Delta \phi$ . По формуле (34) из [12] имеем для этого случая

$$a_2 \approx \frac{L/n}{\sin^2 \gamma \left( 1 - \frac{\sin \Delta \phi}{\Delta \phi} \right)} \approx \frac{l_1 + l_2 \cos \gamma}{\sin^2 \gamma \frac{(\Delta \phi)^2}{6}} \quad (14)$$

В таблице приведены рассчитанные значения при  $\Delta\phi=5$  и  $10^\circ$ . Видно, что различие валентных углов влияет на гибкость цепи значительно сильнее, чем крутильные колебания около  $C'-N$ .

Общая персистентная длина, определяемая по формуле (1), близка к  $a_1$  или немногим меньше этой величины, т. е. составляет  $\sim 400-500 \text{ \AA}$  (при  $\Delta\gamma \sim 4,5^\circ$ ), что характерно для наиболее жестких из исследованных в растворе макромолекул: ДНК, синтетических полипептидов в спиральной конформации, полиалкилизоцианатов.

Наконец, в случае IV (эквивалентом Ia при  $k=0$ ) мономерная единица состоит из четырех связей главной цепи  $l_1 l_2 l_1 l_2$ ; углы между связями чередуются  $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_2 \gamma_1$ , и во всех случаях вращение около  $l_1$  свободно, а около  $l_2$  полностью заторможено. Расчет по формулам (2)–(4) привел к выражению  $\overline{h_1^2}/n$ , вдвое превышающему полученное для III (уравнение 12)), и выражениям  $a_1$  и  $a_2$ , полностью совпадающим с уравнениями (13) и (14). Отсюда следует, что полимеры IV обладают такой же жесткостью, как и III\*.

Таким образом, цепи, в которых линейные участки сочленены друг с другом только через амидные (или сложноэфирные) группы, должны обладать высокой жесткостью, являющейся прямым следствием их геометрической структуры. Это коррелирует с экспериментальными данными [4], в частности со способностью таких цепей образовывать жидкые кристаллы [13].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. А. Фрейзер. Высокотермостойкие полимеры, «Химия», 1971.
4. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамида, «Химия», 1975.
5. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
8. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A16, 2438, 1974.
9. V. A. Zubkov, T. M. Birshtein, I. S. Milevskaya, Molec. Structure, 27, 139, 1975.
10. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
11. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., C 16, 4617, 1969.
12. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A16, 54, 1974.
13. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. Б. Грибанов, С. П. Панков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 645, 1973.

\* Данный пример может служить иллюстрацией необходимости выбора инвариантной характеристики (например, персистентной длины) в качестве меры гибкости цепи. Цепи III и IV, не различающиеся по гибкости, обладают различными  $\overline{h^2}/n$  (из-за различия в длинах мономерных единиц) и различным числом мономерных единиц в сегменте.