

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Халатур П.Г., Степаньян А.Е., Папулов Ю.Г.

С помощью аддитивного метода межатомных взаимодействий проведен конформационный расчет фрагмента цепи ПЭТФ. В рамках поворотно-изомерного приближения предложена модель ПЭТФ, в которой учтено взаимодействие между соседними фениленовыми кольцами. Исследовано распределение вектора, соединяющего концы макромолекул. Вычислены характеристическое отношение и конформационный вклад в энтропию плавления. Методом Монте-Карло рассчитаны равновесные константы макроциклизации для циклов, содержащих от 3 до 9 мономерных единиц. Показано, что поведение цепей ПЭТФ в разбавленных растворах отличается от их поведения в расплаве или в концентрированных растворах.

Свойства полимеров в растворе или в твердом аморфном состоянии в значительной мере определяются стереохимическим строением и характером внутреннего вращения вокруг одинарных связей макромолекулярных цепей. Минимуму свободной энергии макромолекулы отвечает статистический клубок, в котором реализуется множество конформаций мономерных единиц с низкими внутренними энергиями и разнообразными углами вращения. Взаимодействие с молекулами растворителя или с молекулами того же сорта (в аморфном полимере) в общем случае изменяет конформацию цепи. Конформационные свойства макромолекулы, не возмущенной взаимодействиями между группами атомов, сильно удаленными друг от друга (в θ -точке), зависят в основном от внутрицепных взаимодействий ближнего порядка. При этом распределение вектора расстояния между концами бесконечно длинной цепи является гауссовым [1–3]. Осложняющими обстоятельствами такого общего идеализированного рассмотрения могут явиться как возможная зависимость протяженности взаимодействий ближнего порядка от строения конкретной макромолекулы и от среды, в которой она находится, так и ограниченность длины реальной цепи. Эти вопросы рассматриваются в настоящей работе на примере ПЭТФ.

Для сравнения были приняты две конформационные модели ПЭТФ. Одна из них – А, предложенная в [4], учитывает внутримолекулярные взаимодействия только между ближайшими группами атомов и отвечает классическому «невозмущенному» состоянию, другая – модель Б, предлагаемая нами, принимает во внимание взаимодействия между всеми валентно не связанными атомами мономерной единицы, а также между фениленовыми кольцами, разделенными тремя связями гликолового остатка и двумя сложноэфирными группами (рис. 1). Для обеих моделей было исследовано влияние длины цепи на распределение вектора, соединяющего ее концы. Некоторые рассчитанные свойства макромолекул, относящиеся к растворам и расплаву ПЭТФ, сопоставлены с экспериментальными данными.

Значения длин связей и валентных углов цепи ПЭТФ, использованные нами, взяты из [4, 5] (рис. 1). Конформационную энергию E (ккал/моль) фрагмента цепи мы вычисляли как сумму торсионного E_t , стерического E_s и электростатического E_{el}

вкладов

$$E = \sum_s \frac{1}{2} U_s^0 (1 - \cos m_s \Phi_s) + \sum_{i < j} U_{ij} + 332 \sum_{i < j} \sum_{j} q_j q_i / \epsilon r_{ij}$$

Для связей гликолового остатка $m_s=3$, $U_{C-O}^0=1,1$, $U_{C-C}^0=3,0$ ккал/моль [6], для связи $C_{ap}-Cm_s=2$ и $U_{ap-C}^0=5-6$ ккал/моль [7]. Стерические взаимодействия U_{ij} между парами валентно не связанных атомов i и j , разделенных расстоянием r_{ij} , учитывали с помощью атом-атом-потенциалов «б-эксп» с параметризацией [8]. Заряды q на атомах оценивали, исходя из дипольного момента сложноэфирной группы [4]. Эффективную диэлектрическую постоянную ϵ принимали равной 3. Расчет E проводили относительно плоской транс-конформации, энергию которой принимали равной нулю. Углы вращения изменяли с шагом 10° . Статистические характеристики

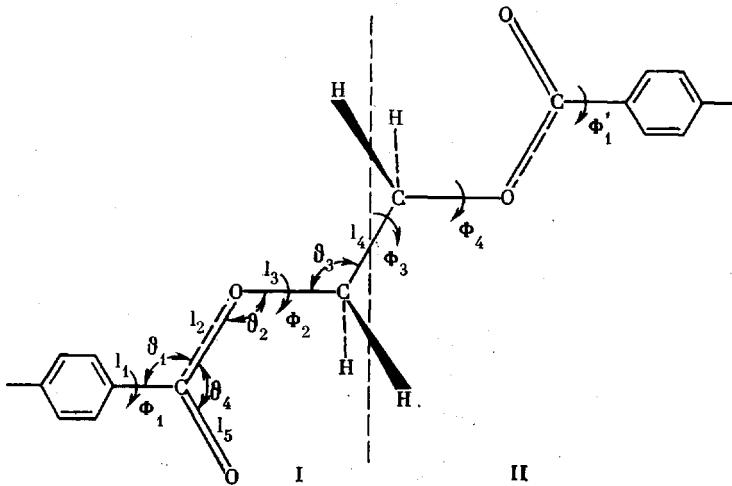


Рис. 1. Фрагмент цепи ПЭТФ: $l_1=1,48$, $l_2=1,34$, $l_3=1,44$, $l_4=1,53$, $l_5=1,22$, $l_{CH}=1,08$ Å; $\theta_1=114$, $\theta_2=113$, $\theta_3=110$, $\theta_4=125^\circ$; в кольце: $l_{CC}=1,39$, $l_{CH}=1,08$ Å, $\theta=120^\circ$

определяли в поворотно-изомерном приближении [1–3]. Предполагали попарную корреляцию вращений вокруг соседних связей цепи. Конформационную статистическую сумму Z вычисляли матричным методом [3]. Каждой паре связей $s-1$ и s ($s \leq 6$) главной цепи присваивали матрицу статистических весов

$$A_s(\Phi_{s-1}, \Phi_s) = [\sigma_{ij}]$$

Здесь индексы i и j соответствуют энергетическим состояниям конформаций связей $s-1$ и s , $\sigma_{ij}=\exp(-E^{(s)}/RT)$, $E^{(s)}$ — конформационная энергия, относящаяся к паре связей $s-1$ и s , когда все остальные связи фрагмента цепи находятся в транс-конформации, Φ — угол внутреннего вращения. Конформационный вклад в энтропию плавления, согласно [9], находили из

$$\Delta S=R[\ln Z+T(d \ln Z/dT)]$$

Характеристическое отношение вычисляли с помощью производящих матриц [3], как векторную сумму связей с учетом заторможенности и взаимозависимости вращений. Константы равновесия K_x процесса $M_x \rightleftharpoons c \rightleftharpoons M_x$ (M — мономерная единица, $c-M_x$ — циклический x -мер) определяли, согласно [10]

$$K_x=\rho_n(r=0)/2xN_A$$

Здесь $\rho_n(r=0)$ — плотность вероятности вектора r , соединяющего концы макромолекулы, содержащей n связей в цепи главных валентностей, N_A — константа Авогадро. Для расчета функции плотности $\rho_n(r)$ использовали метод Монте-Карло. Генерирование цепей осуществляли в соответствии с матрицами условных вероятностей. Условную вероятность $p_{ij}(\Phi_k | \Phi_{k-1})$ того, что связь k ($2 \leq k \leq n-1$) находится в состоянии j при условии, что связь $k-1$ находится в состоянии i , определяли из соотношения

$$p_{ij}(\Phi_k | \Phi_{k-1}) = \frac{e^{+\partial B/\partial \ln \sigma_{ij}(\Phi_{k-1}, \Phi_k)} e}{e^{+\partial B/\partial \ln \sigma_i(\Phi_{k-2}, \Phi_{k-1})} e}$$

$$(B=A_1(\Phi_1, \Phi_2) \cdot A_2(\Phi_2, \Phi_3) \dots A_6(\Phi_6, \Phi_7) \cdot A_1(\Phi_7, \Phi_8) \dots \\ \dots A_s(\Phi_{s-1}, \Phi_s) \dots A_5(\Phi_{n-2}, \Phi_{n-1}))$$

в котором произведение матриц A_s в числителе рассматривали как функцию соответствующих элементов a_{ij} матрицы $A_s(\Phi_{k-1}, \Phi_k)$, а произведение A_s в знаменателе — как функцию столбцов a_i (при фиксированном индексе j) матрицы $A_s(\Phi_{k-2}, \Phi_{k-1})$. В записанном выше выражении индекс s пробегает значения от 1 до 6, а индекс k — от 2 до $n - 1$. Условные вероятности $p_{ij}(\Phi_k | \Phi_{k-1})$ представляли как элементы стохастических матриц P_k , характеризующих вероятность перехода от конформации j связи $k-1$ к конформации i связи k . Генерирование цепи осуществляли следующим образом. Случайное число ξ из интервала $(0,1)$ сравнивали с элементами первой строки матрицы P_{k-1} . Если $\xi < p_{1,1}$, то углу Φ_{k-1} приписывали значение, отвечающее $j=1$, а следующее ξ сравнивали с элементами первой строки P_k . Если же оказывалось, что $p_{1,1} \leq \xi < p_{1,2}$, то углу Φ_{k-1} приписывали значение, отвечающее $j=2$, а следующее случайное число сравнивали с элементами второй строки P_k и т. д. После того, как всем углам Φ заданы значения, для данной конформации v определяли расстояние r_v между граничными атомами цепи и внутренние характеристики, зависящие от r_v . Процедуру повторяли N раз до тех пор, пока вычисляемые средние величины не переставали зависеть от времени счета с точностью до 1%. Для этого, как правило, генерировали $\sim 50\,000$ цепей заданной длины. Плотность вероятности вектора в интервале $(l, l+\Delta l)$ находили по формуле

$$\rho_n(r) = N_l / 4\pi r^2 \Delta l N,$$

где N_l — число конформаций, для которых выполняется неравенство $l \leq r < l + \Delta l$ (полагали $\Delta l = 2 \text{ \AA}$). Были рассчитаны также первые 12 моментов распределения α_m . Ввиду того что валентным углам и длинам связей главной цепи были приписаны фиксированные значения, при малых n функция плотности в области $r \approx 0$ имела сложный вид, что затрудняло вычисление $\rho_n(r=0)$. По этой причине аппроксимировали распределение функцией, составленной из четных моментов. Для этого использовали ряд Нагаи [11], записанный нами в матричной форме

$$\begin{aligned} \rho_n(r) = & \left(\frac{3}{2\pi\alpha_2} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-3r^2/2\alpha_2} [1 \ r^2 \ r^4 \ \dots \ r_m^m] \times \\ & \times \begin{bmatrix} 1 & \hat{\alpha}_2 \dots \hat{\alpha}_m \\ \hat{\alpha}_2 & \hat{\alpha}_4 \dots \hat{\alpha}_{m+2} \\ \vdots & \ddots \dots \ddots \\ \hat{\alpha}_m & \hat{\alpha}_{m+2} \dots \hat{\alpha}_{2m} \end{bmatrix}^{-1} \text{col} [\alpha_2 \ \alpha_4 \dots \alpha_m] \end{aligned}$$

Здесь матричные индексы и показатели степеней принимают только четные значения и нуль, а моменты распределения Гаусса α_m определяются из

$$\hat{\alpha}_m = \frac{m+1}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left(\frac{m+1}{2} \right) \left(\frac{2\alpha_2}{3} \right)^{m/2},$$

где Γ — гамма-функция.

Для проведения расчетов на языке PL/I мы составили комплекс программ, которые были оттранслированы в системе ДОС/ЕС для ЭВМ ЕС-1040. Последовательность случайных чисел получали с помощью мультиплексного конгруэнтного датчика [42], широко используемого в системе IBM/360.

Наличие в цепи ПЭТФ *транс*-планарной эфирной группы ОС—О [3, 4] приводит к независимости вращений фениленовых колец от вращений вокруг связей гликолового остатка. Для связи С_{ап}—С вклады E_t и E_c противоположны по знаку. Стерические взаимодействия между атомами соседних фениленовой и эфирной групп понижают потенциальный барьер вращения кольца на 2,5 ккал/моль, при этом атомы фениленового кольца и карбонильной группы всегда лежат в одной плоскости. Результаты анализа вращений вокруг связей гликолового остатка свидетельствуют о несущественном ($\sim 0,1$ ккал/моль) влиянии электростатических сил на конформационную энергию. Основной вклад в E вносят E_t и E_c . При вращении вокруг связи О—С обнаружены минимумы E при $\Phi_2 = 0$ и $\pm 100^\circ$, разделенные барьером в 3,3 ккал/моль. Последний обязан (за вычетом E_t) взаимодействию карбонильной группы I с атомом Н ближайшей группы CH₂ (I) *. Вращение вокруг связи С—С характеризуется минимумом при $\Phi_3 = 0^\circ$. Наряду с этим существует энергетически предпочтительная (на 0,5 ккал/моль) область пологости, расположенная от 120 до 240°, в

* Относительно центра связи С—С гликолового остатка принято разделение симметрично расположенных групп на I и II (рис. 1).

которой энергии *гош*- и *цис*-конформаций связи С—С практически неразличимы. Эта область отделена от *транс*-конформации барьером в 2,7 ккал./моль. Стабилизация конформаций в области $120^\circ \leq \Phi_3 \leq 240^\circ$ вызвана в основном притяжением двух фениленовых колец. Как видно из карты конформационной энергии (рис. 2), характеризующей вращения вокруг связей О—С(Φ_2) и С—С(Φ_3) при $\Phi_1 = \Phi_4 = \Phi'_1 = 0^\circ$, углам $\Phi_2 = \pm 100^\circ$ и $\Phi_3 = \mp 110^\circ$ отвечают два энергетических минимума. Кроме того, на конформационной карте имеется значительная область пологости, в которой

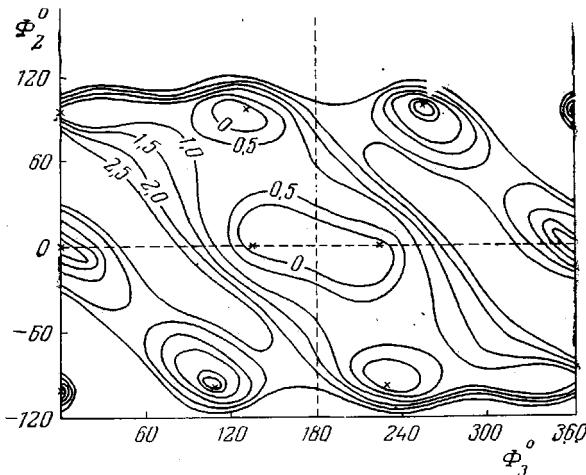


Рис. 2. Конформационная карта фрагмента цепи ПЭТФ, характеризующая вращения вокруг связей О—С(Φ_2) и С—С(Φ_3) при $\Phi_1 = \Phi_4 = \Phi'_1 = 0^\circ$. Указаны энергии, ккал/моль. Крестиками обозначены энергетические минимумы

расположены пять минимумов E , разделенные небольшими барьерами. Минимумы при $\Phi_2 = \pm 100^\circ$ и $\Phi_3 = \pm 130^\circ$ слабо обособлены. После преодоления барьера в 0,7 ккал/моль возможен переход в более выгодную конформацию при $\Phi_2 = 0^\circ$, $\Phi_3 = \pm 130^\circ$. Для $|\Phi_2| > 120^\circ$ возникает сильное стericеское отталкивание между атомом О группы С=О (I) и группой СН₂О (II). Такое же ограничение накладывается и на Φ_4 . Условие $|\Phi_2|, |\Phi_4| <$

$< 120^\circ$ справедливо при любых значениях Φ_3 , оно не позволяет фениленовым кольцам сблизиться настолько, чтобы между ними возник стерический конфликт. При этом Φ_2 и Φ_4 изменяются практически независимо. Вращения вокруг смежных связей гликолового остатка (углы в парах Φ_2 , Φ_3 и Φ_3 , Φ_4) взаимозависимы. Таким образом, хотя положение фениленовых колец (а также групп С=О) определяется более чем

двумя последовательными углами внутреннего вращения, учет их взаимодействия в приближении попарной корреляции вращений оправдан. Конформационная карта, соответствующая паре углов Φ_2 и Φ_3 (или Φ_3 и Φ_4), для модели Б в поворотно-изомерном приближении может быть аппроксирирована системой из девяти минимумов (таблица).

В модели А [4] *гош*-состояниям связей О—С и С—С отвечают углы $\pm 120^\circ$, а энергетические различия между *транс*- и *гош*-изомерами составляют 0,42 и -0,24 ккал/моль. Энергия *гош*-*гош*-конформаций одного знака равна 0,18 ккал/моль, для *гош*^{±-*гош*[±]-конформаций $E = 1,6$ ккал/моль. *Транс*- и *цис*-конформации фениленового кольца относительно карбонильной группы, как и в модели Б, равновероятны.}

Φ_2	Φ_3	E , ккал/моль
		град
0	0	0
± 100	0	0,74
0	± 130	-0,74
± 100	± 130	-0,58
± 100	± 110	-0,39

Функции, характеризующие плотность вероятности вектора r моделей А и Б, содержащих в цепи главных валентностей 18, 30, 54 и 300 связей, показаны на рис. 3. Там же приведены функции Гаусса $\rho_n(r)$, для расчета которых мы использовали вторые моменты (т. е. среднеквадратичные расстояния между концами цепей), полученные методом Монте-Карло. Как

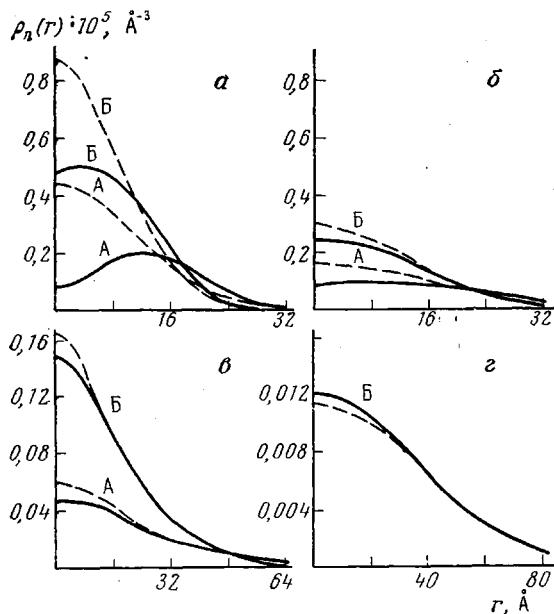


Рис. 3

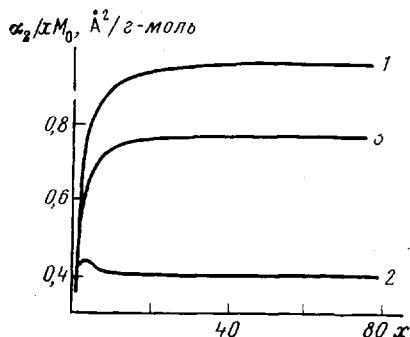


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость плотности вероятности расстояния между концами цепей, содержащих 18 (a), 30 (b), 54 (c) и 300 (d) скелетных связей, для моделей А и Б. Пунктиром показаны функции Гаусса

Рис. 4. Характеристические отношения для моделей А (1), Б (2), и цепи со свободным вращением (3)

Рис. 5. Зависимость логарифма констант макроциклизации (моль/л) от длины цепи для моделей А (1), Б (2) и экспериментальные данные [18] (3)

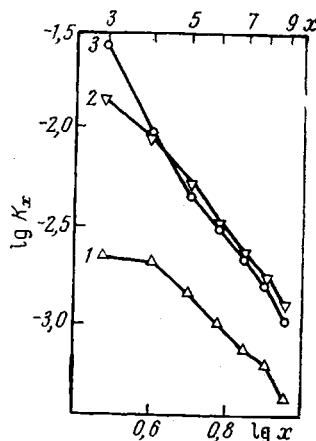


Рис. 5

видно из рис. 3, наиболее сильное отклонение распределения Монте-Карло от гауссова наблюдается для коротких цепей и малых r . В большей степени это отклонение выражено в случае модели А, которая обладает по сравнению с моделью Б повышенной жесткостью. С ростом r для обеих моделей $\rho_n(r)$ и $\rho_n(r)$ сходятся, так что при близком к максимальному возможному для данной цепи значению r распределения практически неразличимы. Для коротких цепей функция Гаусса дает завышенное значение плотности вероятности в области $r \approx 0$. Напротив, при $n > 180$, $\rho_n(r=0) > \hat{\rho}_n(r=0)$. Распределение вектора r коротких цепей при $r=0$ имеет четко выраженный минимум (рис. 3, a). Аналогичный минимум был обнаружен для цепей ПЭ в [13, 14], где, так же как и в нашей работе, не исключалась возможность самопересечений макромолекул. Наличие минимума свидетельствует, что в коротких цепях протяженные последовательности гомо-конформаций связей, приводящие к сжатым клубкам, реали-

зуются весьма редко. Для таких цепей предпочтительными являются вытянутые конформации, обладающие относительно большими расстояниями между концами.

Полученные результаты показывают, что приближение Гаусса непримемо для описания размеров макроцепей ПЭТФ, если молекулярная масса последних не превышает по крайней мере 10^4 . В области малых r ошибка, обусловленная этим приближением, особенно велика.

Качественной характеристикой гибкости макромолекулы может служить величина $\alpha_2/x\bar{M}_0$ (\bar{M}_0 – молекулярная масса мономерного звена, x – число мономерных звеньев). Характеристическое отношение, рассчитанное при $T=303^\circ\text{K}$ приведено для моделей А и Б на рис. 4. На этом же рисунке показана зависимость $\alpha_2/x\bar{M}_0$ от $x=n/6$ для цепи ПЭТФ в предположении свободы вращения вокруг всех связей, исключая полуторные связи ОС–О. Сходимость к пределу $(\alpha_2/x\bar{M}_0)_\infty$ при $x \rightarrow \infty$ во всех случаях довольно быстрая. Предельным значениям отвечают следующие величины характеристических отношений ($\text{\AA}^2/\text{г-моль}$): 0,94 (модель А), 0,40 (модель Б) и 0,77 (свободное вращение). Первая из них хорошо согласуется с характеристическим отношением (0,95 $\text{\AA}^2/\text{г-моль}$), определенным вискозиметрически Валлахом [15], для ПЭТФ в θ -растворителе. Модель Б предсказывает гораздо большую гибкость макроцепи, чем модель А. Факторы заторможенности $\sigma = (\alpha_2/\alpha_{2\text{св.бр.}})^{1/2}_\infty$ составляют 1,11 и 0,72 для моделей А и Б соответственно.

Изменение энтропии при плавлении ΔS_n можно выразить в виде суммы двух вкладов [9]

$$\Delta S_n = \Delta S_v + \Delta S_k,$$

где ΔS_v – энтропийный вклад, связанный с изменением объема при переходе кристаллического полимера в расплав, а ΔS_k – конформационная энтропия плавления при постоянном объеме. Экспериментальная величина ΔS_n для ПЭТФ лежит в интервале 9,9–10,2 $\text{э.ед}/\text{моль}$ на звено [16, 17]. Вклад ΔS_v оценивается в 2,0 $\text{э.ед}/\text{моль}$ на звено [16]. Величины ΔS_k , рассчитанные нами для моделей А и Б, составили 7,5 и 7,9 $\text{э.ед}/\text{моль}$ на звено при 533°K . Вторая лучше согласуется с экспериментом.

Зависимость логарифма равновесных мольных констант макроциклизации K_x от числа мономерных единиц в цепи x , рассчитанная при 543°K для моделей А и Б, показана на рис. 5. На рисунке приведены также экспериментальные величины $\lg K_x$ при 543°K , взятые из работы [18]. Следует отметить, что как для расплава, так и для концентрированного раствора в α -метилнафталине величины K_x практически идентичны и при данной температуре определяются только длиной цепи [18]. Видно, что модель Б приводит к хорошему согласию с экспериментом, если $3 < x \leq 9$. Различие экспериментальных и рассчитанных констант k_3 можно объяснить напряженностью трехзвенного цикла ПЭТФ [19], которая в расчетах не учитывалась. Более крупные циклы практически не напряжены. Найденные величины K_x для модели А приблизительно на порядок меньше экспериментальных (рис. 5). Расчет K_x , выполненный в предположении, что открытые цепи подчиняются статистике Гаусса, для обеих моделей также не привел к согласию с экспериментом (ср. с рис. 3). При этом модель А дает заниженные результаты, а модель Б предсказывает значительно большее содержание циклов по сравнению с экспериментом.

Таким образом, основные результаты проведенного расчета показывают, что ряд свойств изолированных макроцепей ПЭТФ в значительной мере зависит от протяженности внутримолекулярных взаимодействий. Особенности строения ПЭТФ, во-первых, приводят к взаимозависимости вращений только вокруг соседних связей гликолового остатка, во-вторых, в приближении попарной корреляции вращений обусловливают необходимость учета невалентных взаимодействий атомов двух ближайших по цепи фениленовых колец и карбонильных групп. Причем эти взаимодействия со-

дятся лишь к силам притяжения. Однако в разбавленных растворах в θ -точке такие взаимодействия, которые можно рассматривать как дальние, не проявляются из-за экранирующего влияния растворителя. При этом конформация полимерного звена определяется в основном взаимным положением ближайших групп атомов, примыкающих к врачающимся связям гликолового остатка. Поэтому модель А, учитывая только ближние взаимодействия, правильно характеризует гибкость макроцепей ПЭТФ в θ -растворителе. Увеличение концентрации полимера понижает макрогетерогенность раствора и приводит к значительному взаимопроникновению клубков [20], из которых частично или полностью (в аморфном полимере) вытесняются молекулы растворителя. Можно предположить, что в этих условиях протяженность внутримолекулярных взаимодействий возрастает и средние конформации цепи в большей степени начинают зависеть от сил притяжения между атомами соседних фениленовых колец и карбонильных групп. Именно такая ситуация имеет место в случае концентрированных растворов или расплава ПЭТФ, что, вероятно, и отличает их от разбавленных растворов. По этой причине модель Б, в которой учтены эти взаимодействия, позволяет предсказать такие характеристики макромолекул ПЭТФ в высококонцентрированных средах, как равновесные константы макроклизации и конформационный вклад в энтропию плавления.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Т. М. Бирштейн за интерес к работе и полезные замечания.

Калининский государственный университет
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
10 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
3. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
4. A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 5, 4-2, 417, 1967.
5. H. Bowen, L. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc., 1958, Supplement, 1965.
6. J. M. Riveros, E. B. Wilson, J. Chem. Phys., 46, 4605, 1967.
7. A. E. Tonnelly, Polymer Preprints, 14, 187, 1973.
8. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
9. Л. Манделькер, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
10. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
11. K. Nagai, J. Chem. Phys., 38, 924, 1963.
12. S Gorenstein, Commun. Assoc. Comput. Machinery, 10, 111, 1967.
13. M. Fixman, R. Alben, J. Chem. Phys., 58, 1553, 1972.
14. D. Y. Yoon, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 61, 5366, 1974.
15. M. L. Wallach, Makromolek. Chem., 103, 19, 1967.
16. A. E. Tonnelly, J. Chem. Phys., 52, 4749, 1970.
17. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
18. D. A. Cooper, J. A. Semlyen, Polymer, 14, 185, 1973.
19. П. Г. Халатур, Л. П. Репина, Химич. волокна, 1975, № 3, 29.
20. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A19, 63, 1977.

CONFORMATIONAL STATISTICS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) MACROMOLECULES

*Khalatur P. G., Stepan'yan A. E., Papulov Yu. G.
Summary*

The additive method of inetratomic in retractions has been used for conformational calculation of the PETP chain fragment. A model of PETP is proposed in terms of the rotational isomerism approach which takes account of the interaction between neighboring phenylene rings. The distribution of the vector connecting the ends of macromolecules has been studied and the characteristic ratio and the conformational contribution to the entropy of melting have been determined. The equilibrium macrocyclization constants for the cycles containing from three to nine monomer units have been calculated by the Monte Carlo method. The behavior of PETP chains in diluted solutions has been found to differ from their behavior in a melt or in concentrated solutions.