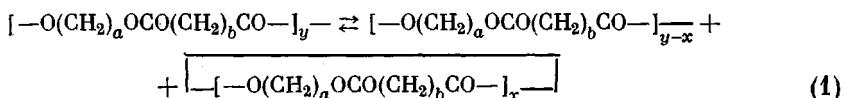


**КОНФОРМАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
СЛОЖНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ**

*Халатур П. Г.*

Экспериментально установлено [1–3], что в растворах и в расплавах сложных алифатических полиэфиров – полиглицидиленсукцинат (полиэфир 3,2) и полидекаметиленадипината (полиэфир 10,4) – существует равновесие между линейным полимером и циклическими олигомерами



(для полиэфира 3,2:  $a=3, b=2$ ; для полиэфира 10,4:  $a=10, b=4; x$  и  $y$  – степень полимеризации). Если степень полимеризации  $y$  достаточно велика, и  $y \gg x$ , то константа равновесия процесса (1) с хорошей точностью может быть определена из  $K_x = [c - M_x]$ , где  $[c - M_x]$  – концентрация (моль/л) циклического  $x$ -мера, содержащего  $n=vx$  скелетных связей ( $v$  – число атомов в главной цепи повторяющейся единицы М). Согласно [4, 5],  $K_x$  пропорциональна вероятности сближения концов  $x$ -звенного линейного участка макромолекулы

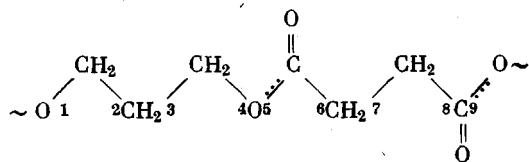
$$K_x = \rho_x(0)/2xN_A, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Для невозмущенной цепи в предположении, что вектор  $r$ , соединяющий ее концы, распределен по нормальному закону,

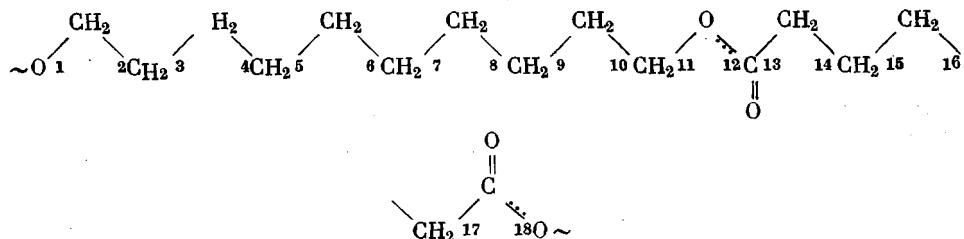
$$K_x = \left( \frac{3}{2\pi \langle r_n^2 \rangle_0} \right)^{\frac{n}{2}} \frac{1}{2xN_A}, \quad (3)$$

где  $\langle r_n^2 \rangle_0$  – средний квадрат расстояния между концами цепи.

Используя соотношение (3), в данной работе в поворотно-изомерном приближении проводится расчет равновесных констант макроциклизации циклических полиэфиров 3,2 и 10,4, содержащих от 1 до 7 и от 1 до 5 мономерных единиц соответственно



Полиэфир 3,2



Полиэфир 10,4

Величины  $\langle r_n^2 \rangle_0$  определяли с помощью производящих матриц [5]. Расчет необходимых конформационных характеристик был основан на

аддитивной модели межатомных взаимодействий. Мы исходили из следующих структурных параметров: длины связей (в Å):  $l_{\text{CH}-\text{CH}}=1,53$ ,  $l_{\text{O}-\text{CH}}=1,45$ ,  $l_{\text{CH}-\text{CO}}=1,50$ ,  $l_{\text{CO}-\text{O}}=1,32$ ,  $l_{\text{C}=\text{O}}=1,24$ ,  $l_{\text{C}-\text{H}}=1,09$ ; валентные углы:  $\angle \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2=112^\circ$ ,  $\angle \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}=110^\circ$ ,  $\angle \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}=113^\circ$ ,  $\angle \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2=112^\circ$ ,  $\angle \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2=114^\circ$ ,  $\angle \text{O}-\text{C}=\text{O}=125^\circ$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{C}=\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}=109,5^\circ$  [5, 6]. Предполагали, что коррелированными являются вращения только вокруг соседних пар скелетных связей (вращение вокруг полуторных связей  $\text{O}=\text{CO}$  исключалось [7]). Конформационную энергию цепи  $E$  записывали в виде

$$E = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$$

Здесь  $E_i(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$  — конформационная энергия фрагмента цепи, зависящая только от двух последовательных углов внутреннего вращения  $\Phi_{i-1}$  и  $\Phi_i$ , которую вычисляли как сумму торсионного ( $E_t$ ), стерического ( $E_c$ ) и электростатического ( $E_{el}$ ) вкладов. Значения торсионных констант принимали в соответствии с [7]. Парциальные заряды на атомах определяли квантовохимически [8]. Для расчета  $E_c$  использовали атом-атом потенциалы типа «б-эксп» с параметризацией [9].

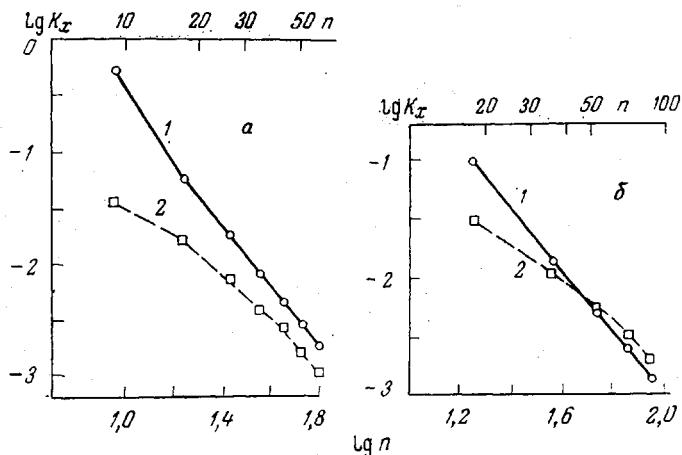
Результаты конформационного расчета фрагментов цепи, полученные в виде потенциальных карт, позволили выявить устойчивые конформации

**Вычисленные значения конформационных энергий и торсионных углов фрагментов полиэфиров 3,2 и 10,4**

Пара связей ( $i-1, i$ )	$E_i(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$ , ккал/моль			$\Phi_i$
	транс-гом±	гом±-гом±	гом±-гом-	
<b>Полиэфир 3,2</b>				
9,1	0,7	--	--	0±110
1,2	0	0,7	3,3	0±120
2,3	0	0,3	0,7	0±120
3,4	0,7	0,7	3,3	0±110
4,5	--	--	--	0
5,6	0	--	--	0±120
6,7	0,1	0,2	1,0	0±110
7,8	0	0,2	1,0	0±120
8,9	--	--	--	0
<b>Полиэфир 10,4</b>				
18,1	0,7	--	--	0±110
1,2	0	0,7	3,3	0±120
2,3	0,5	0,9	2,3	0±110
3,4	0,5	1,0	3,0	0±120
4,5	0,5	1,0	3,0	0±120
5,6	0,5	1,0	3,0	0±120
6,7	0,5	1,0	3,0	0±120
7,8	0,5	1,0	3,0	0±120
8,9	0,5	1,0	3,0	0±120
9,10	0	0,7	3,3	0±120
10,11	0,7	0,7	3,3	0±110
11,12	--	--	--	0
12,13	0	--	--	0±120
13,14	0,6	0,6	0,8	0±110
14,15	0,6	1,8	10	0±110
15,16	0,6	1,8	10	0±110
16,17	0	0,6	0,8	0±120
17,18	--	--	--	0

**П р и м е ч а н и е.** Энергия транс-транс-изомера всех фрагментов принималась равной нулю.

связей и отвечающие им значения  $E_i(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$  (таблица). Величины  $\langle r_n^2 \rangle_0$  вычисляли при 423° К. Зависимость равновесных констант макроциклизации от размеров циклических полиэфиров 3,2 и 10,4 показана в двойном логарифмическом масштабе на рисунке. На этом же рисунке представлены для сравнения экспериментальные данные, заимствованные нами из работы [3], в которой было определено равновесное содержание циклических олигомеров в расплавах при 423° К. Видно, что при  $n \geq 36$  расчет приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом. Характеристические отношения  $(\langle r_n^2 \rangle_0 / n l^2)_{n \rightarrow \infty}$ , вычисленные для обоих полиэфиров при 303° К, близки к таковым, измеренным в θ-растворителе [10].



Зависимость равновесных констант макроциклизации от числа связей в циклах полиэфиров 3,2 (а) и 10,4 (б) при 423° К: 1 – расчетные, 2 – экспериментальные данные [3]

Таким образом, конформации достаточно длинных цепей исследованных полиэфиров в конденсированной фазе близки к их невозмущенному состоянию.

Отметим, что величины  $K_x$ , найденные исходя из конформационной модели, предложенной в [11], хуже согласуются с экспериментальными данными [3].

Значительные расхождения между рассчитанными по формуле (3) и экспериментальными [3] величинами  $K_x$  в случае малых циклов ( $n < 36$ ) могут быть обусловлены следующими причинами: 1) расстояние между концами линейной цепи и взаимная ориентация ее концевых связей коррелированы [12], 2) распределение вектора  $r$  отличается от нормального.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию  
20 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Jacobson, C. Beckmann, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1607, 1950.
2. F. W. Billmeyer; I. Katz, Macromolecules, 2, 105, 1969.
3. F. R. Jones, L. E. Scales, J. A. Semlyen, Polymer, 15, 738, 1974.
4. H. Jacobson, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. H. Bowen, L. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958; Supplement, 1965.
7. Б. Дж. Орвилл-Томас, Внутреннее вращение молекул, «Мир», 1977.
8. G. Del Re, J. Chem. Soc., 1958, 4031.
9. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
10. M. R. Knecht, H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 157, 1, 1972.
11. P. J. Flory, A. D. Williams, J. Polymér Sci., 5, A-2, 399, 1967.
12. P. J. Flory, U. W. Sutter, M. Mutter, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5733, 1976.