

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА**

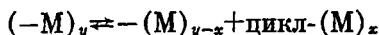
Халатур П. Г., Брагина В. В.

Методами конформационной статистики в поворотно-изомерном приближении изучены свойства изолированных макромолекул поли-1,3-диоксолана. Определены характеристическое отношение и персистентная длина. На ЭВМ рассчитано равновесное содержание циклических олигомеров с числом мономерных единиц от 1 до 11. Сопоставление вычисленных равновесенных констант макроциклизации K_x с данными эксперимента показало, что конформации достаточно длинных цепей поли-1,3-диоксолана в растворе и в блоке близки к невозмущенным. Обсуждаются возможные причины расхождения между теоретическими и экспериментальными величинами K_x коротких цепей.

Внимание к изучению равновесия макроциклизации привлекает возможность непосредственного анализа конформаций линейных и циклических макромолекул как в растворе, так и в блочном состоянии. Равновесные молярные константы макроциклизации K_x характеризуют термодинамическую гибкость полимерной цепи, отражают распределение ее пространственных конформаций. В настоящей работе изложены результаты теоретического исследования конформационных характеристик циклических и линейных макромолекул поли-1,3-диоксолана.

Известно, что в поли-1,3-диоксолане содержатся циклические олигомеры цикл-(M)_x, где M — мономерная единица ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), x — степень полимеризации. В ряде работ было показано, что содержание циклов с $x=2-9$ в блочном полимере при 333°K достигает 2,2%, а в растворе — 2,4% от общего веса полимера [1-4]. В работе [4] было определено равновесное содержание каждого из циклических олигомеров поли-1,3-диоксолана с $x=1-8$ в концентрированном растворе (дихлорэтан) и в расплаве при 333°K .

Равновесие между линейным полимером и циклическими олигомерами может быть представлено следующим образом:



Константа равновесия этого процесса определяется из

$$K_x = [-(\text{M})_{v-x}] [\text{цикл-}(\text{M})_x] / [-(\text{M})_v]$$

Предполагая, что ММР совпадает с наиболее вероятным [5], имеем

$$K_x = \text{цикл-}(\text{M})_x (1 - 1/\bar{y})^{-x}$$

Установлено, что среднечисленная степень полимеризации \bar{y} поли-1,3-диоксолана в растворах и в расплаве превышает 20 [4]. Следовательно, с хорошей точностью [6] $K_x = \text{цикл-}(\text{M})_x$, и, согласно [6, 7],

$$K_x = p_x (r \leq \delta r) / 2xN_A, \quad (1)$$

где $p_x(r \leq \delta r)$ — вероятность того, что расстояние r между концами x -звенной линейной цепи $-M_x-$ не превышает достаточно малой величины $\delta r > 0$, N_A — число Авогадро. Функция $p_x(r)$ характеризует распределение r цепи $-M_x-$. Расчет $p_x(r)$ на основе модели поворотно-изомерных состояний проводится ниже с помощью метода Монте-Карло, а также с использованием различных аналитических приближений.

При фиксированных валентных углах и связях конформация цепи, состоящей из n скелетных связей, полностью определяется $n-2$ углами внутреннего вращения Φ . Предполагали, что дальние внутримолекулярные взаимодействия отсутствуют (θ -условия), а ближние взаимодействия зависят только от соседних по цепи углов внутреннего вращения Φ_{i-1} и Φ_i (попарная корреляция вращений). Вероятность k -й конформации определяли из

$$p(\Phi^k) = p(\Phi_2^k) p(\Phi_3^k | \Phi_2^k) \dots p(\Phi_{n-1}^k | \Phi_{n-2}^k)$$

Здесь Φ_i^k — k -е значение угла внутреннего вращения Φ_i , $p(\Phi_2)$ совпадает с плотностью абсолютного распределения Φ_2 , а $p(\Phi_i | \Phi_{i-1})$ — плотность условного распределения для Φ_i при заданном Φ_{i-1} . При конечном числе поворотных изомеров каждой связи цепи $p(\Phi_2)$ и $p(\Phi_i | \Phi_{i-1})$ рассматривали как матрицы. Элементы этих матриц вычисляли при 333°K , исходя из потенциальных энергий поворотных изомеров смежных скелетных связей поли-1,3-диоксолана, совпадающих с теми, которые найдены для аналогичных фрагментов цепей полиметиленоксида и полиэтиленоксида [7]. Энергетические характеристики поворотных изомеров цепей $[-O-(CH_2)_m]_n$ ($m, n = 1, 2, 3, \dots$) также были получены нами ранее [8] с помощью расчета в рамках аддитивного метода межатомных взаимодействий; при этом учитывали стерический, торсионный и электростатический вклады в конформационную энергию. Геометрические параметры и значения углов внутреннего вращения цепей поли-1,3-диоксолана и полиэтиленоксида идентичны [4, 7]. При построении ансамбля цепей методом Монте-Карло каждую конформацию выбирали в соответствии с ее вероятностью $p(\Phi)$, а средние значения от известных функций углов внутреннего вращения $Y(\Phi)$ находили по формуле

$$\langle Y(\Phi) \rangle = (1/s) \sum_{k=1}^s Y(\Phi^k),$$

где $s=10\,000$ — число генерированных цепей. Все расчеты выполняли на ЭВМ «ЕС-1040», используя PL-программу.

Прежде всего, применяя метод производящих матриц [7, 9], на основе принятой поворотно-изомерной модели цепи поли-1,3-диоксолана, мы рассчитали зависимость среднего квадрата расстояния между концами цепи $\langle r_0^2 \rangle$ от ее длины (рис. 1). Характеристическое отношение $C_\infty = \lim_{x \rightarrow \infty} (\langle r_0^2 \rangle / 5x^2)$ ($\sqrt{\bar{r}^2}$ — среднеквадратичная длина скелетной связи) составило 4,45, что близко к экспериментальным значениям 3,9–4,2 [10]. Найденная величина может быть сопоставлена с аналогичными данными для полимеров сходного химического строения: 4,0–4,8 (полиэтиленоксид при 313°K [11]); 3,9–4,2 (политриметиленоксид при 298 – 303°K [12–14]); 4,8 (политетраметиленоксид при 293°K [15, 16]). Таким образом, принятая модель подходит для характеристики конформационных свойств невозмущенных макромолекул поли-1,3-диоксолана. Персистентная длина составила 3,95 Å.

Далее мы предположили, что распределение r , независимо от длины цепи, подчиняется нормальному закону. В этом случае

$$K_x = p_x(0) / 2xN_A = (3/2\pi \langle r_0^2 \rangle)^{1/2} / 2xN_A \quad (2)$$

Величины K_x , найденные из выражения (2), приведены на рис. 2 (кривая 1), где они сравниваются с данными эксперимента [4]. Для малых x ($x < 4$) согласие между экспериментальными и расчетными величинами K_x неудовлетворительно, что может быть приписано негауссову характеру распределения r коротких цепей. Совпадение величин K_x является, скорее всего, случайным фактом.

Для того чтобы оценить насколько сильно отражается негауссов характер распределения r на величинах K_x , рассчитанных по формуле (2), мы представили функцию $p_x(0)$ в уравнении (2) в виде ряда из четных моментов распределения [7]

$$p_x(0) = \left(\frac{3}{2}\pi\langle r_0^2 \rangle\right)^{\frac{1}{2}} (1 + 15e_4 + 105e_6 + \dots), \quad (3)$$

где $e_4 = -(1/8)(1 - 3\langle r_0^4 \rangle / 5\langle r_0^2 \rangle^2)$, $e_6 = -(1/48)[3(1 - 3\langle r_0^4 \rangle / 5\langle r_0^2 \rangle^2) - (1 - 9\langle r_0^6 \rangle / 35\langle r_0^2 \rangle^3)]$ и т. д. Моменты $\langle r_0^{2k} \rangle$ ($k=1, 2, \dots$) вычисляли методом Монте-Карло.

В табл. 1 приведены логарифмы констант макроциклизации, рассчитанные с использованием поправочных коэффициентов: $K_x(4)$ учитывает

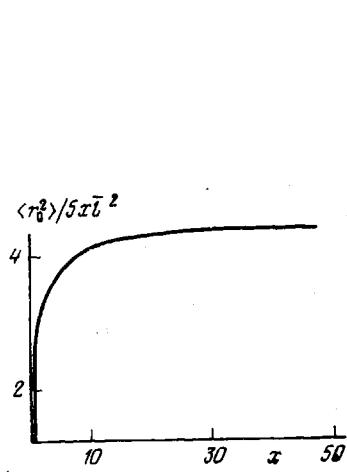


Рис. 1

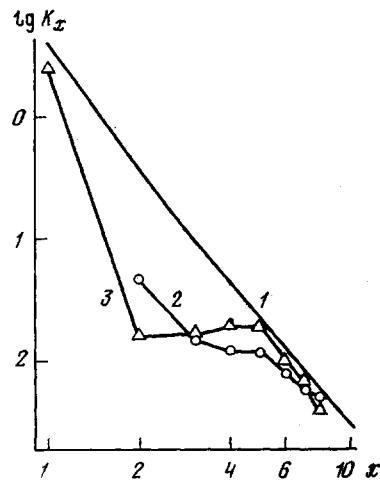


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристического отношения $\langle r_0^2 \rangle / 5xJ^2$ от числа повторяющихся единиц x при 333°K

Рис. 2. Зависимость равновесных констант макроциклизации K_x (моль/л) от числа повторяющихся единиц x (двойном логарифмическом масштабе):

1 — расчет в гауссовом приближении, 2 — по методу Монте-Карло, 3 — экспериментальные данные [4]

только коэффициент e_4 , $K_x(6)$ — коэффициенты e_4 и e_6 , $K_x(8)$ — коэффициенты e_4 , e_6 и e_8 . Видно, что для коротких цепей K_x , рассчитанные в гауссовом приближении (рис. 2), сильно отличаются от «поправленных» констант.

Сопоставление данных табл. 1 с соответствующими экспериментальными величинами (рис. 2) показывает, что введение поправочных коэффициентов в уравнение (2) несколько улучшает согласие расчетных и экспериментальных величин. Однако введение нового поправочного коэффициента не обязательно улучшает согласие. В частности, учет в уравнении (3) коэффициента e_6 (наряду с e_4) усиливает расхождение теоретических и экспериментальных констант K_x при $x < 5$. При $x > 6$ все три константы $K_x(4)$, $K_x(6)$ и $K_x(8)$ близки по величине и мало отличаются от рассчитанных из соотношения (2). Установлено, что в случае коротких цепей число моментов (или поправочных коэффициентов e_k), необходимых для адекватного описания распределения r , велико. Вместе с тем известно [7], что e_4 в уравнении (3) имеет порядок $1/n$ (n — число скелетных связей), а $e_6 \sim 1/n^2$ и т. д. Следовательно, при $n \gg 1$ все члены ряда, кроме единицы, обращаются в нуль, и функция $p_x(0)$ сводится к гауссовой. Это справедливо для любых достаточно длинных цепей, обладающих конечной жесткостью [17], причем конкретное химическое строение и любые иные конформационные особенности макромолекулы не игра-

Таблица 1

Логарифмы констант макроциклизации (моль/л), рассчитанные из соотношений (2) и (3)

x	$\lg K_x (4)$	$\lg K_x (6)$	$\lg K_x (8)$	x	$\lg K_x (4)$	$\lg K_x (6)$	$\lg K_x (8)$
1	0,40	0,67	0,30	7	-2,31	-2,16	-2,18
2	-0,93	-0,41	-0,74	8	-2,45	-2,32	-2,34
3	-1,43	-1,00	-1,25	9	-2,57	-2,47	-2,46
4	-1,74	-1,41	-1,57	10	-2,67	-2,59	-2,58
5	-1,97	-1,71	-1,82	11	-2,76	-2,70	-2,68
6	-2,15	-1,96	-2,01				

ют роли. Гауссово распределение характеризуется единственным параметром — его вторым моментом (т. е. $\langle r_0^2 \rangle$), а все более высокие четные моменты $\langle r_0^{2k} \rangle$ получаются из соотношения

$$\langle r_0^{2k} \rangle = 1 \cdot 3 \dots (2k+1) (\langle r_0^2 \rangle / 3)^k,$$

где $k=1, 2, \dots$. Из рис. 3 видно, что при $x < 6$ отношения четных моментов цепей поли-1,3-диоксолана далеки от их асимптотических значений (при $n \rightarrow \infty$ $\langle r_0^4 \rangle / \langle r_0^2 \rangle^2 = 1,667$, $\langle r_0^6 \rangle / \langle r_0^2 \rangle^3 = 3,889$, $\langle r_0^8 \rangle / \langle r_0^2 \rangle^4 = 11,667$ и т. д.). Исключение составляет лишь отношение четвертого момента к квадрату второго.

С целью более детальной характеристики распределения r мы определили фракции от общего числа генерированных цепей данной длины, для которых r попадает в шаровой слой с центром, совпадающим с одним из концов цепи и объемом

$$\frac{4}{3} \pi \left[\left(r + \frac{1}{2} \delta r \right)^3 - \left(r - \frac{1}{2} \delta r \right)^3 \right] = 4\pi r^2 \delta r$$

Таким образом, были получены функции распределения по длинам

$$p_x(r) = \frac{s_i}{4\pi r_i^2 \delta r},$$

где s_i — число цепей из x мономерных единиц, расстояние между концами которых заключено в интервале от $r_i - 1/2 \delta r$ до $r_i + 1/2 \delta r$ (величину δr принимали равной 2 Å). Функции распределения $p_x(r)$ для поли-1,3-диоксолана с $x=4$ и 10 показаны на рис. 4, на котором приведены также соответствующие гауссовые функции. Как видно, различия между двумя распределениями выражены в наибольшей степени для малых r . С ростом длины цепи различия уменьшаются. Минимум функции распределения (при $x=4$) в области малых r свидетельствует о предпочтительности вытянутых конформаций коротких цепей по сравнению со свернутыми конформациями. Подобный минимум был обнаружен нами для полиэтилентерфталата [18]. Таким образом, можно заключить, что гауссово распределение не подходит для описания коротких цепей.

С помощью метода Монте-Карло мы провели непосредственный расчет констант макроциклизации. Для этого подсчитывали долю цепей (s_i/s) с расстоянием между концами, не превышающим δr . В данном случае δr — расстояние, на которое должны сблизиться концы ациклического бирадикала — (M)_x — или линейного олигомера. HO—(M)_x—H для образования циклической молекулы цикл-(M)_x. Поскольку точный механизм образования макроциклов в поли-1,3-диоксолане не известен (или, во всяком случае, он не однозначен), мы рассматривали δr как параметр. Констан-

ты K_x определяли из уравнения (1), где полагали

$$p_x(r \leq \delta r) = \frac{3s_i}{4\pi \delta r^3 s}$$

Следуя работе [19], мы приняли для δr ряд фиксированных значений: 4, 6, 8 Å. Результаты расчета K_x для различных x и δr приведены в табл. 2. Видно, что при $x > 4$ выбор величины δr мало сказывается на рассчитанных константах. Однако в случае коротких цепей K_x сильно зависят от выбора δr . Кроме того, не исключено, что при фиксированных значениях δr начальное падение K_x , наблюдаемое для малых циклов (табл. 2), фактически связано с быстрым уменьшением доли вырезаемой части функции распределения $p_x(r)$ при увеличении x . Для того чтобы исключить влияние этого фактора, величину δr рассматривали как функцию размеров

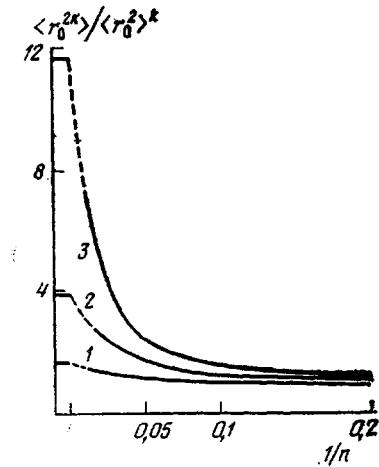


Рис. 3

Рис. 3. Отношения четных моментов при $k=2$ (1), 3 (2) и 4 (3)

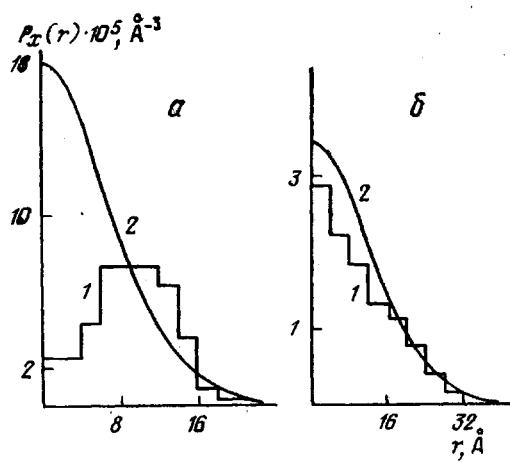


Рис. 4

Рис. 4. Функции распределения расстояния между концами цепей поли-1,3-диоксолана, состоящих из 4 (а) и 10 повторяющихся единиц (б) при расчете по методу Монте-Карло (1) и для функции Гаусса (2)

цепи. Как указано в работах Флори и сотр. [20–22], для параметра δr может быть принята следующая зависимость: $\delta r = (1/2) \sqrt{\langle r_0^2 \rangle}$. При таком выборе δr вырезаемая доля $p_x(r)$ практически не меняется с ростом x и зависит лишь от поведения $p_x(r)$ в области $r \sim 0$. Полученные результаты показаны на рис. 2, где они сравниваются с экспериментальными данными [4]. Видно, что вычисленное равновесное содержание циклов с $x > 2$ удовлетворительно согласуется с экспериментом. Величина K_1 оказалась близкой к нулю.

Обнаруженное быстрое падение K_x при переходе от $x=2$ к $x=3$ и в области $x > 5$ и приблизительное постоянство K_x при $x=3-5$ связаны с особенностями распределения r , диктуемыми скелетной жесткостью цепи поли-1,3-диоксолана. Короткие цепи находятся в вытянутых конформациях, сближение концов затруднено. Расхождение между рассчитанной и экспериментальной величинами K_1 объясняется напряженностью цикла цикл-(OCH₂CH₂OCH₂) (согласно [23], теплота полимеризации циклического 1,3-диоксолана равна 3,6 ккал/моль). Если допустить возможность деформаций валентных углов и отклонений углов внутреннего вращения от равновесных положений (что исключалось в нашем расчете), вероятность сближения концов —OCH₂CH₂OCH₂— должна возрасти. Циклом минимального размера, лишенным напряжений, является цикл-(OCH₂CH₂OCH₂)₂.

Таблица 2

Логарифмы констант макроциклизации (моль/л), рассчитанные методом
Монте-Карло, при различных дистанциях δr (Å)

x	$\lg K_x$			x	$\lg K_x$		
	$\delta r=4$	$\delta r=6$	$\delta r=8$		$\delta r=4$	$\delta r=6$	$\delta r=8$
1	-0,35	-0,04	-0,41	7	-2,33	-2,35	-2,37
2	-1,66	-1,42	-0,89	8	-2,47	-2,50	-2,49
3	-2,47	-2,06	-1,60	9	-2,64	-2,63	-2,60
4	-2,30	-2,12	-1,94	10	-2,69	-2,67	-2,71
5	-2,34	-2,14	-2,11	11	-2,89	-2,80	-2,79
6	-2,10	-2,20	-2,23				

Несмотря на значительную вытянутость ациклического димера из-за небольшого общего числа его конформаций, доля конформаций, приводящих к образованию цикла, относительно велика. Резкое уменьшение K_x при переходе от димера к тримеру связано с тем, что вытянутость цепи, обусловленная скелетной жесткостью последней, в значительной мере сохраняется; в то же время доля конформаций, приводящих к образованию цикла, быстро уменьшается. Последующее удлинение цепи приводит к двум тенденциям. С одной стороны, благодаря быстрому увеличению общего числа конформаций происходит монотонное уменьшение их доли, для которой $r \sim 0$, с другой — с ростом числа скелетных связей наблюдается постепенный переход от вытянутых конформаций к клубкообразным, что, естественно, повышает вероятность замыкания в цикл. Именно поэтому в области $x=3-5$, в которой цепь приобретает конформацию клубка, константы K_x сохраняют приблизительно постоянное значение (рис. 2). Дальнейшее удлинение цепи не сопряжено с заметным изменением ее конформации, и вероятность сближения концов убывает приблизительно по гауссовому закону как $n^{-\frac{1}{2}}$. Это отражается на рассчитанной зависимости K_x от x , представленной на рис. 2, где при $x > 5$ (или при $n > 25$) $K_x \sim n^{-\frac{1}{2}}$.

Таким образом, можно утверждать, что характер зависимости равновесных констант макроциклизации от длины цепи определяется скелетной жесткостью последней. Этот вывод подтверждается результатами ряда экспериментальных работ [24-27], в которых для полимерных цепей различной жесткости наблюдался различный характер изменения K_x .

На рис. 2 видно, что при $3 < x < 7$ экспериментальные значения K_x несколько превышают расчетные, напротив $K_x^{\text{c}} < K_x^{\text{p}}$. Причиной этого могут быть следующие три обстоятельства: 1) некорректность принятой конформационной модели поли-1,3-диоксолана, 2) корреляция расстояния между концами линейной цепи с $x < 7$ и взаимной ориентации ее концевых связей, 3) специфика поведения коротких цепей, обусловленная особенностями внутрицепных взаимодействий.

Небольшие изменения статистических весов, характеризующих энергетические состояния поворотных изомеров связей C—C и C—O, могут привести к некоторому сближению расчетных и опытных величин K_x . В работе [8] было показано, что энергетические характеристики конформаций цепей $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{]}_n$ чувствительны прежде всего к выбору парциальных зарядов на атомах H, C и O и к эффективной диэлектрической постоянной среды. Значительная неопределенность этих величин служит причиной весьма широких пределов вариации статистических весов конформеров. Тем не менее нет достаточных оснований для существенного изменения параметров, принятых в работе [4], поскольку при этом возникает расхождение между характеристическими отношениями, а также между константами макроциклизации больших циклов.

Поправка на зависимость между r и взаимной ориентацией концов ациклической молекулы быстро падает с ростом x [21, 22], и при $x > 4$ влиянием этого фактора можно, по-видимому, пренебречь. Учет такой зависимости уменьшает рассчитанные константы макроциклизации коротких цепей. Следовательно, уменьшается и разница между K_2^o и K_2^p , однако она несколько возрастает при $x > 2$.

Обратимся теперь к третьей названной причине расхождения экспериментальных и расчетных величин K_x для малых циклов.

Очевидно, что для детальной характеристики конформации макромолекулы необходимо принимать во внимание дальние внутримолекулярные взаимодействия, т. е. учитывать запрет самопересечений цепи и притяжение и отталкивание звеньев, расположенных вдоль по цепи относительно далеко друг от друга. В θ -условиях средние размеры цепей с дальними взаимодействиями, разумеется, совпадают с невозмущенными размерами, зависящими только от ближних взаимодействий. Однако локальные характеристики структуры самонепересекающихся цепей с дальними взаимодействиями и в θ -условиях могут отличаться от тех, которые имеют невозмущенные цепи, способные к самопересечениям. Как было показано Бирштейн с сотр. [28, 29], внутримолекулярные контакты между звеньями большинства гибких макромолекул (у которых отношение персистентной длины к толщине цепи порядка единицы) осуществляются преимущественно по механизму коротких петель минимально возможного размера. Притяжение между контактирующими звеньями стабилизирует в первую очередь именно такие петли. По-видимому, это способствует некоторому повышению вероятности сближения концов соответствующих коротких участков реальной полимерной цепи по сравнению с моделью, рассмотренной в настоящей работе. Тем самым константы макроциклизации, рассчитанные для циклов с небольшим числом скелетных связей без учета дальних взаимодействий, оказываются меньше, чем те же экспериментальные величины. Средние размеры (и вероятность замыкания в цикл) достаточно длинных цепей в θ -условиях определяются только их скелетной жесткостью. При этом соотношение между экспериментальными и расчетными K_x непосредственно характеризует конформацию цепи.

Таким образом, на основании близости расчетных и экспериментальных характеристических отношений и равновесных констант макроциклизации можно заключить, что конформации достаточно длинных цепей поли-1,3-диоксолана в растворе и в расплаве близки к их невозмущенному состоянию и зависят исключительно от термодинамической гибкости цепи.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
2 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 114, 146, 1968.
2. Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 129, 1, 1969.
3. S. Gorin, L. Monnerie, Bull. Soc. chim. France, 2, 2047, 1966.
4. J. M. Andrews, J. A. Semlyen, Polymer, 13, 142, 1972.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
8. П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, В. Т. Кондратьева, Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума, Пущино, 1976, стр. 77.
9. P. J. Flory, R. L. Jernigan, J. Chem. Phys., 42, 3509, 1965.
10. S. Gorin, L. Monnerie, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 65, 2048, 1968.
11. G. D. Patterson, P. J. Flory, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 7, 1111, 1972.
12. K. Yamamoto, A. Teramoto, H. Fujita, Polymer, 7, 267, 1966.
13. Y. Takahashi, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 98, 3756, 1976.
14. D. S. Chu, Y. Takahashi, J. E. Mark, Polymer, 17, 670, 1976.
15. J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3706, 1966.
16. M. Kurata, H. Utiyama, K. Kamada, Makromolek. Chem., 88, 281, 1965.
17. P. J. Flory, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1976, № 54, 19.

18. П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., A20, 832, 1978.
 19. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, Polymer, 13, 385, 1972.
 20. P. J. Flory, U. W. Suter, M. Mutter, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5733, 1976.
 21. U. W. Suter, M. Mutter, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5740, 1976.
 22. M. Mutter, U. W. Suter, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5745, 1976.
 23. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, стр. 37.
 24. P. V. Wright, J. A. Semlyen, Polymer, 11, 462, 1970.
 25. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, Polymer, 13, 523, 1972.
 26. D. R. Cooper, J. A. Semlyen, Polymer, 14, 185, 1973.
 27. F. R. Jones, L. E. Scales, J. A. Semlyen, Polymer, 15, 738, 1974.
 28. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
 29. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 2734, 1976.
-

CONFORMATIONS OF CYCLIC AND LINEAR MACROMOLECULES OF POLY-1,3-DIOXOLANE

Khalatur P.G., Bragina V.V.

S u m m a r y

The properties of the individual isolated poly-1,3-dioxolane macromolecules are studied using the methods of conformational statistics at the rotational – isomeric approximation. The characteristic ratio and persistent length are obtained. The equilibrium content of cyclic oligomers with the number of monomeric units from 1 to 11 is calculated using a computer. A comparison of the calculated equilibrium macrocyclization constants K_x with the data of experiment shows that conformations of long enough poly-1,3-dioxolane chains in solution and in bulk are close to those in the nonperturbed state. Probable reasons for the divergence between the theoretical and experimental values of K_x — short chains are discussed.
