

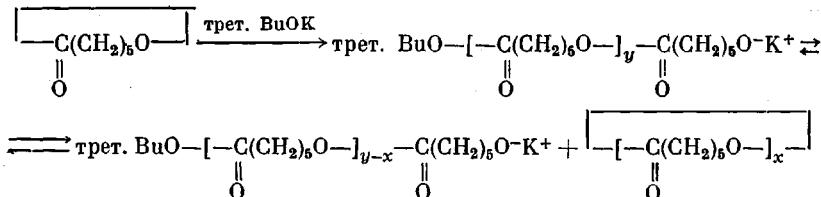
3. S. T. Balke, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.  
 4. А. И. Кузнецов, С. Д. Колесников, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., А17, 1327, 1975.  
 5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.

УДК 541.64:539.199

## КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА МАКРОЦИКЛОВ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

*Халатур П. Г.*

В процессе полимеризации  $\epsilon$ -капролактона устанавливается равновесие между линейным полимером и циклическими олигомерами [1]



В работе [1] было показано, что суммарная равновесная концентрация циклов и соотношение между концентрациями индивидуальных циклических олигомеров ( $x=2-6$ ) поликапролактона (ПКЛ) слабо зависят от температуры в интервале 195–323° К.

В данной работе для ПКЛ в поворотно-изомерном приближении проводится расчет равновесных констант макроциклизации  $K_x$ , основанный на ранее полученных конформационных характеристиках цепей сложных алифатических полиэфиров [2]. Результаты сопоставляются с экспериментальными данными [1], что, с одной стороны, дает возможность судить о деталях конформационной структуры цепей в условиях проведения эксперимента, а с другой — позволяет проверить справедливость теоретических предсказаний и исходной конформационной модели.

Согласно Джекобсону и Штокмайеру [3], для равновесия цепь  $\rightleftharpoons$   $x$ -звенный цикл

$$K_x = \frac{p_x}{\sigma_{cx} N_A}, \quad (1)$$

где  $p_x$  характеризует вероятность образования циклической последовательности из  $x$  мономерных единиц  $M$ ,  $\sigma_{cx}$  — число симметрии  $x$ -звенного цикла \*,  $N_A$  — константа Авогадро. Для циклизации необходимо, чтобы концы соответствующей цепочки  $-M_x-$  находились друг от друга на достаточно малом расстоянии ( $\delta r_x \sim 0$ ); при этом концевые связи должны быть ориентированы с точностью до  $\delta\theta$  под требуемым валентным углом  $\theta$ . Разумеется, статистический вес циклической информации, определяемый данной совокупностью углов внутреннего вращения, должен быть отличен от нуля.

Следуя работе [4], запишем

$$p_x = p_x^{(1)} p_x^{(2)}, \quad (2)$$

где  $p_x^{(1)}$  — плотность вероятности вектора  $r$ , соединяющего концы  $-M_x-$ , при  $r \sim 0$ ;  $p_x^{(2)}$  — функция условной плотности вероятности, учитывающая ограничения, накладываемые на направление концевых связей  $-M_x-$ ,

\* Для полимеров типа ПКЛ  $\sigma_{cx}=x$  [3].

когда  $r \leq \delta r_x$ . Функцию  $p_x^{(1)}$  можно представить в виде ряда из моментов распределения  $\langle r^{2s} \rangle$  ( $s=1, 2, \dots$ ) [5, 6]. При  $r=0$

$$p_x^{(1)} = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^m \frac{(-1)^k}{2^{2k+1} k!} \left\langle \frac{H_{2k+1}(\lambda)}{\lambda} \right\rangle \quad (3)$$

Здесь  $\lambda = \left( \frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}}$ , а величины  $H(\lambda)$  получаются из рекуррентного соотношения [7]

$$\begin{aligned} H_{2k+1}(\lambda) &= 2[\lambda H_{2k}(\lambda) - 2kH_{2k-1}(\lambda)] \\ (H_0(\lambda) &= 1, \quad H_1(\lambda) = 2\lambda) \end{aligned}$$

Для  $p_x^{(2)}$ , согласно работе [4], имеем

$$p_x^{(2)} = 1 + \sum_{k=1}^m (2k+1) \langle L_k \rangle_0, \quad (4)$$

где

$$\langle L_k \rangle_0 = \frac{1}{G} \sum_{l=0}^{m'} \frac{(-1)^l}{l!} \left( \frac{3}{2} \right)^l F_{k,2l} \quad (5)$$

и

$$F_{k,2l} = \sum_{i=1}^{l+1} \frac{(2l+1)!}{(-6)^{i-1} (i-1)! (2l-2i+3)!} \cdot \frac{\langle L_k r^{2(l-i+1)} \rangle}{\langle r^2 \rangle^{2(l-i+1)}} \quad (6)$$

В выражении (6)  $L_k$  – полиномы Лежандра [7] от  $\gamma = \cos \Delta \theta$  ( $\Delta \theta$  – угол между гипотетической связью  $(n+1)$  и первой скелетной связью последовательности  $-M_x-$ ;  $n=vx$ , где  $v$  – число атомов в главной цепи  $M$ ).

Средние величины в выражениях (3) и (6) рассчитывались методом Монте-Карло. Использовалась модель цепи с попарной корреляцией внутренних вращений. Геометрические параметры цепи ПКЛ и статистические веса поворотных изомеров были приняты в соответствии с работой [2]. Усреднение проводилось по ансамблю из  $10^4$  цепей, генерированных с помощью матриц условных вероятностей по методике, изложенной в работе [8]. Для уменьшения накопления ошибок длины связей выражались в единицах  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ ; величины  $\langle r^2 \rangle$  были найдены в функции  $x$  алгебраическим методом производящих матриц [5]. Все представленные ниже результаты относятся к температуре  $273^\circ \text{K}$ .

На рис. 1 показаны равновесные константы макроциклизации, вычисленные для циклических тетрамера и гексамиера из выражения (1) в предположении, что расстояние между концами данной цепочки и взаимная ориентация ее концевых связей не зависит друг от друга (в уравнении (2)  $p_x^{(2)}=1$ ); при этом функция  $p_x^{(1)}$  была получена для различных  $m$  из выражения (3), а также из выражения

$$p_x^{(1)} = \frac{\Omega}{\frac{4}{3} \pi \delta r_x^3}, \quad (7)$$

где  $\Omega_x$  — доля общего числа генерированных цепей, для которой  $r \leq \delta r_x$ , а  $\delta r_x$ , согласно работе [9], записывается как  $\frac{1}{2} \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ . Сильная осцилляция результатов, наблюдаемая особенно для коротких цепей при удлинении ряда (3), не позволяет сделать однозначный вывод относительно выбора величины  $m$  в выражении (3). Трудности усугубляются быстрым нарастанием ошибок вычисления моментов  $\langle r^{2s} \rangle$  с увеличением  $s$  и  $x$ . Однако анализ данных, полученных в настоящей работе, а также аналогичных данных в работах [4, 6, 8–10] показал \*, что при  $n \geq 20$  удовлетворительные результаты расчета  $K_x$  достигаются, как правило, если

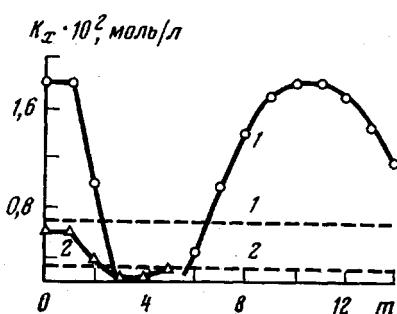


Рис. 1

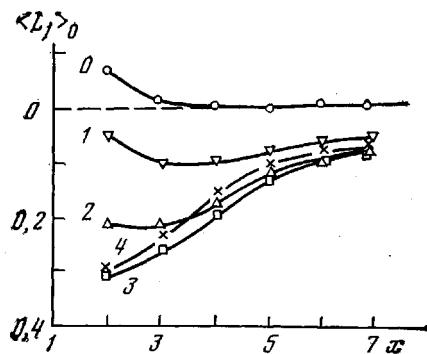


Рис. 2

Рис. 1. Равновесные константы макроциклизации циклического тримера (1) и гексамера (2), вычисленные в предположении некоррелированности между расположением и относительной ориентацией концевых связей  $-M_x-$ , в зависимости от числа членов ряда в формуле (3)

Величина  $m$  определяет старший момент  $\langle r^{2m} \rangle$ , учитываемый в формуле (3). Пунктир — результаты расчета  $K_x$  методом Монте-Карло, согласно соотношению (7)

Рис. 2. Зависимость величины  $\langle L_1 \rangle_0$  от числа повторяющихся единиц  $x$  в цепи при различном числе  $m''$  членов ряда в соотношении (5), обозначенном цифрами у кривых (На оси ординат вместо 0,2 и 0,4 должно быть -0,2 и -0,4.)

в ряду (3)  $m=2$ , т. е. при учете только  $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle r^4 \rangle$ . Для объяснения этого требуются дополнительные аналитические оценки.

Рассмотрим факторы  $\langle L_h \rangle_0$ , отражающие требования, налагаемые на взаимную ориентацию концевых связей  $-M_x-$  при замыкании  $-M_x-$  в цикл. На рис. 2 показана зависимость от  $x$  величины  $\langle L_1 \rangle_0$ , рассчитанной из уравнения (5) при различных значениях  $m''$  и  $G=1$ . Видно, что первый член  $F_{1,0}$  в этом выражении положителен для любых  $x$ , с ростом которых он быстро сходится к нулю. Последовательное включение  $F_{1,2}$ ,  $F_{1,4}$  и  $F_{1,6}$  уменьшает  $\langle L_1 \rangle_0$ . Учет  $F_{1,8}$  при  $x>2$  оказывается уже мало существенным. С ростом  $x$  роль старших членов ряда (5) ослабевает, так что при  $x \geq 4$  в пределах точности вычисления величин  $F_{1,2l}$  можно пренебречь всеми термами в выражении (5), кроме двух первых. Анализ  $\langle L_2 \rangle_0$ ,  $\langle L_3 \rangle_0$ , ... показал их достаточную близость к нулю при  $x>2$ . Отметим, что, как и в случае  $\langle L_1 \rangle_0$ , наиболее заметный вклад в эти величины дают лишь  $F_{h,0}$  и  $F_{h,2}$ . На этом основании при расчете  $K_x$  мы приняли в соотношениях (4) и (5)  $m'=m''=1$ , полагая вслед за Флори и сотр. [4], что в ряду (5)  $G = \frac{9\langle r^4 \rangle}{8\langle r^2 \rangle^2} - \frac{7}{8}$ .

\* Как обычно [6, 9, 11–13], эталоном служил непосредственный расчет плотности вероятности  $r$  методом Монте-Карло.

В таблице представлены константы макроциклизации, найденные из уравнения (1) при условии, что в выражении (2)  $p_x^{(2)}=1$ , а распределение  $\tau$  подчиняется нормальному закону (I);  $p_x^{(2)}=1$ , а  $p_x^{(1)}$  определяется из соотношения (3), где  $m=2$  (II);  $p_x^{(1)}$  определяется из уравнения (3) ( $m=2$ ), а  $p_x^{(2)}$  — из соотношений (4)–(6) при  $m'=m''=1$  (III). Там же даны величины  $K_x$ , полученные методом Монте-Карло из выражений (1) и (7), и экспериментальные результаты [1]. Значительные расхождения между экспериментальными данными и величинами  $K_x$  свидетельствуют, что для рассмотренных значений  $x$  распределение  $\tau$  существенно отличается от нормального. Учет поправок для  $p_x^{(1)}$  при  $x>3$  позволяет достичь хорошего согласия с экспериментом. Величины  $K_x$ , рассчитанные методом Монте-Карло, практически совпадают с данными [1] при  $x>2$ . С ростом  $x$  значение  $p_x^{(2)}$  быстро стремится к 1, и  $K_x^{\text{III}} \rightarrow K_x^{\text{II}}$ . При  $x>5$  ( $n>35$ ) корреляцией расстояния между концами линейной цепи и взаимной ориентацией ее концевых связей можно пренебречь. Для более коротких цепей ПКЛ величины  $K_x$ , найденные с учетом этого фактора, несколько занижены по сравнению с экспериментом. Разница, однако, легко устраняется небольшим изменением валентных или торсионных углов, при выборе которых имеется определенный произвол. Наиболее вероятной причиной расхождения между величинами  $K_x$  является напряженность циклического димера ( $\sim 0,6$  ккал/моль по оценкам [1]).

**Мольные равновесные константы макроциклизации поликапролактона для циклов различного размера при 273° К**

x	$K_x \cdot 10^2$ , моль/л				
	I	II	III	Монте-Карло	экспериментальные данные [1]
2	14,9	5,94	4,10	1,70	$6,50 \pm 0,33$
3	4,19	1,95	0,80	1,10	$1,07 \pm 0,41$
4	1,80	0,97	0,50	0,72	$0,98 \pm 0,10$
5	0,95	0,54	0,32	0,50	$0,60 \pm 0,06$
6	0,58	0,38	0,27	0,34	$0,34 \pm 0,03$
7	0,38	0,27	0,20	0,24	—

Таким образом, конформационные параметры цепи ПКЛ, принятые нами исходя из расчетных данных для других сложных алифатических полиэфиров [2], позволяют в рамках уточненной теории Джекобсона — Штокмайера правильно воспроизводить равновесные константы макроциклизации для достаточно крупных циклов ПКЛ. Следовательно, в условиях проведения эксперимента [1] (ТГФ-раствор) участки цепи ПКЛ, включающие  $\leq 50$  скелетных связей, практически не возмущены объемными эффектами.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию  
26 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ito, Y. Hashizuka, Y. Yamashita, Macromolecules, 10, 821, 1977.
2. П. Г. Халатур, Высокомолек. соед., Б20, 305, 1978; Ж. физ. химии, 52, 805, 1978.
3. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
4. P. J. Flory, U. W. Suter, M. Mutter, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5733, 5740, 5745, 1976.
5. H. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., Б20, 682, 1978.
7. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш, Специальные функции, «Наука», 1977, стр. 157.
8. П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., А20, 832, 1978.

9. П. Г. Халатур, В. В. Брагина, Высокомолек. соед., АЗI, 573, 1979.
10. П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Ю. В. Глазковский, Сб. Свойства веществ и строение молекул, КГУ, 1977, стр. 42.
11. D. Y. Yoon, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 61, 5366, 1974.
12. D. Y. Yoon, P. J. Flory, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 1425, 1976.
13. P. J. Flory, V. W. C. Chang, Macromolecules, 9, 33, 1976.

УДК 541.64:539.55

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА АНОМАЛЬНО-ВЯЗКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

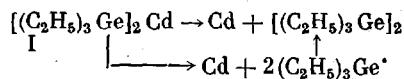
**Эльсон В. Г., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.,  
Хватова Н. Л.**

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств металлонаполненных полимеров. Перспективным способом получения изделий из таких полимеров является переработка их методами литья под давлением и экструзии.

Для использования этих методов переработки необходимы данные о реологических свойствах расплавов металлонаполненных полимеров, однако эти данные практически отсутствуют. В литературе имеются в основном сведения по реологии расплавов полимеров, наполненных аэросилом, корундом, мелом,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  [1–3]. В связи с этим важны исследования реологии расплавов металлокомпозитов и выяснение особенностей влияния дисперсной фазы металла, формы металлических частиц на характер течения расплава полимера. Чтобы ответить на этот вопрос, нами была изучена реология расплава ПММА, наполненного металлами с различной формой частиц.

Для получения металлонаполненных систем были применены два различных метода введения металлов в полимер.

Метод 1. Образцы Cd-наполненных полимеров получали разложением бис-(триэтилгермил) кадмия (I) в процессе полимеризации ММА. I представляет собой жидкость с низкой температурой разложения ( $20\text{--}30^\circ$ ), распад которого идет с образованием металлического Cd и бис-(триэтилгермана) по схеме



Синтез металлокомпозита осуществляли следующим образом. В метилметакрилат (ММА), содержащий в качестве инициатора ДАК (1 вес. %), дозировали I при остаточном давлении  $10^{-2}$  тор и далее проводили полимеризацию в ампулах-дилатометрах при  $70^\circ$ . Этот метод позволял получить высокодисперсный Cd без контакта с  $O_2$  и с равномерным распределением в объеме полимера. Cd имел гексагональную форму частиц размером 1–6 мкм.

Метод 2. Образцы Al, Zn, Ni-наполненного ПММА получали введением готовых мелкодисперсных порошков металлов в растворы ПММА в MMA. Инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦК) (0,5 вес. %), температура полимеризации  $30^\circ$ . Предварительно были найдены условия седиментационной устойчивости дисперсий металлов в растворах [4]. Для предотвращения агрегации частиц наполнителя и равномерного распределения его в объеме систему подвергали действию ультразвука в течение 10 мин. при интенсивности 50 вт/см<sup>2</sup>. Полые микростеклосфера, покрытые пленкой хрома и обладающие идеальной шарообразной формой, были взяты как модельные системы. Изучение вязкостных свойств расплавов наполненных полимеров проводили на капиллярном вискозиметре, используя капилляр длиной 50 мм и диаметром 2,9 мм [5]. Для определения молекулярной массы ПММА, содержащего металл, от последнего освобождались центрифугированием растворов наполненного полимера в ацетоне. Размеры и форму частиц определяли на электронном микроскопе «Tesla BS242E».