

УДК 541.64:539.199

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬТЕРЕФТАЛАТОВ

*Халатур П. Г., Степаньян А. Е.*

На основе методов конформационной статистики в поворотно-изомерном приближении рассчитаны средние размеры невозмущенных цепей полиметиленгликольтерефталатов, содержащих 4, 5, 6, 8 и 10 метиленовых групп в гликоловом остатке. Характеристические отношения  $\langle\langle r_0^2 \rangle/nl^2 \rangle_\infty$ , вычисленные при 303 К, составили 5,4; 5,5; 5,7; 5,9 и 6,0 соответственно. Исследовано влияние различных структурных факторов на конформацию и средние размеры цепей; рассмотрена роль неравнополнности *транс*- и *цикло*-изомеров терефталоильного остатка. С помощью метода Монте-Карло найдены равновесные константы макроциклизации для циклических димера и тримера политетраметиленгликольтерефталата, составившие при 510 К  $2,5 \cdot 10^{-3}$  и  $3,2 \cdot 10^{-3} M$ . Полученные результаты находятся в согласии с экспериментально определенным содержанием циклических олигомеров в аморфном блочном полимере, что свидетельствует о слабом возмущающем влиянии межмолекулярных и дальних внутримолекулярных взаимодействий на конформацию коротких участков цепи в блоке.

В настоящее время синтезировано большое количество сложных полиэфиров на основе различных ароматических дикарбоновых кислот и гликолей [1]. Однако сведения о конформационных свойствах таких полиэфиров практически отсутствуют. Ранее нами с помощью методов конформационной статистики было проведено исследование макромолекул ПЭТФ [2]. Цель данной работы — теоретическое исследование в рамках поворотно-изомерной модели конформационных характеристик невозмущенных размеров цепей ряда полиметиленгликольтерефталатов с четырьмя и более метиленовыми группами в гликоловом остатке.

Известно, что введение кольцевых структур в полимерную цепь приводит к существенному изменению многих свойств по сравнению с соответствующими алифатическими полимерами. Так, например, полиэфиры алифатических гликолей и терефталевой кислоты обладают более высокой температурой плавления, чем их алифатические аналоги [3—5]. Это прежде всего связано с сильным вандерваальсовым взаимодействием фениленовых колец, принадлежащих различным макромолекулам. Внутримолекулярное взаимодействие между фениленовыми кольцами может влиять и на конформационные свойства полимерных цепей. В частности, в работе [2] было отмечено влияние притяжения соседних вдоль по цепи фениленовых колец на конформацию изолированных макромолекул ПЭТФ. Однако при увеличении числа метиленовых групп в гликоловом остатке полиметиленгликольтерефталатов  $m$  расстояние, разделяющее ближайшие вдоль по цепи кольца, увеличивается, и уже при  $m > 2$  взаимодействия колец следует рассматривать как внутримолекулярные взаимодействия дальнего порядка. В условиях, отвечающих  $\theta$ -точке, такие взаимодействия «нейтрализованы» и конформационные свойства целиком определяются ближними внутримолекулярными взаимодействиями [6, 7].

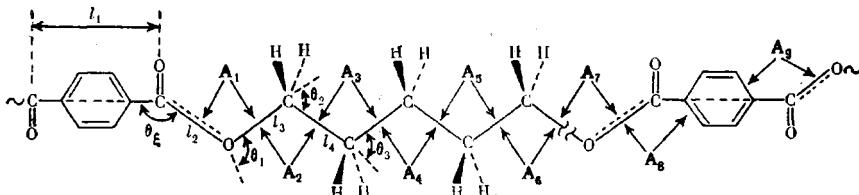
Таблица 1

## Структурные параметры цепей полиметиленгликольтерефталатов

Связь	Длина связи, Å	Валентный угол		Величина валентного угла, град
C <sub>карб</sub> —C <sub>карб</sub>	(l <sub>1</sub> )	5,74	C <sub>ар</sub> —C <sub>карб</sub> —O	(θ <sub>1</sub> )
C <sub>карб</sub> —O	(l <sub>2</sub> )	1,34	C <sub>карб</sub> —O—C	(π—θ <sub>1</sub> )
O—C	(l <sub>3</sub> )	1,45	O—C—C	(π—θ <sub>2</sub> )
C—C	(l <sub>4</sub> )	1,53	C—C—C	(π—θ <sub>3</sub> )
C <sub>ар</sub> —C <sub>карб</sub>		1,48	O—C <sub>карб</sub> —O	125
C <sub>ар</sub> —C <sub>ар</sub>		1,39	C <sub>ар</sub> —C <sub>ар</sub> —C <sub>ар</sub>	120
C <sub>карб</sub> =O		1,23	C <sub>ар</sub> —C <sub>ар</sub> —H	120
C—H		1,09	H—C—H=H—C—C	109,5

Ниже проводятся расчеты характеристик гибкости невозмущенных цепей полиметиленгликольтерефталатов ( $m=4, 5, 6, 8$  и  $10$ ) и констант макроциклизации для равновесия цикл — цепь в политетраметиленгликольтерефталате (ПТМТ), т. е. при  $m=4$ .

**Структурные данные.** Ниже представлен участок цепи полиметиленгликольтерефталата исследуемого типа в виде вытянутой конформации — плоского *транс*-зигзага.



Отрезок, соединяющий карбонильные атомы углерода, рассматривается как одна виртуальная связь  $l_1$ . Указаны матрицы статистических весов  $A_i$ , характеризующие условия внутреннего вращения вокруг смежных скелетных связей. В расчетах мы исходили из ряда структурно-аналитических параметров, подобранных для сложных ароматических полизифиров (табл. 1) на основании работ [2, 8–11].

**Статистические веса поворотных изомеров.** Матрицы статистических весов  $A_i$  ( $i=1-9$ ) учитывают состояния данной скелетной связи  $i$  по отношению к предшествующей связи ( $i-1$ ). В общем случае, когда связь может находиться в трех вращательных состояниях (*транс*, *гош<sup>+</sup>* и *гош<sup>-</sup>*, считая для тройки связей ( $i-1$ ),  $i$  и ( $i+1$ )), матрица  $A_i$  имеет вид

$$\begin{array}{c} a_1^{(i)} \quad a_2^{(i)} \quad a_3^{(i)} \\ \hline \beta_1^{(i-1)} & \omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \\ \beta_2^{(i-1)} & \omega_4 \quad \omega_5 \quad \omega_6 \\ \beta_3^{(i-1)} & \omega_7 \quad \omega_8 \quad \omega_9 \end{array}$$

где  $a_1^{(i)}$ ,  $a_2^{(i)}$ ,  $a_3^{(i)}$  и  $\beta_1^{(i-1)}$ ,  $\beta_2^{(i-1)}$ ,  $\beta_3^{(i-1)}$  — значения углов внутреннего вращения  $\Phi_i$  и  $\Phi_{i-1}$  связей  $i$  и  $(i-1)$ ;  $\omega_1-\omega_9$  — статистические веса соответствующих поворотных изомеров связи  $i$  (статистический вес *транс*-изомера ( $\Phi_i=0$ ) принят равным единице). Матрицы  $A_1-A_8$ , характеризующие внутреннее вращение вокруг связей гликолевого остатка цепей полиметиленгликольтерефталатов (см. ниже), совпадают с аналогичными матрицами, полученными ранее [12, 13] для цепей сложных алифатических полизифиров. Согласно работе [12], при 303 К

$$A_1 = 0^\circ \begin{array}{c} 0^\circ \quad 110^\circ \quad -110^\circ \\ \hline 1 \quad 0,31 \quad 0,31 \end{array} \quad (1)$$

$$A_2 = \begin{array}{c} 0^\circ \quad 120^\circ \quad -120^\circ \\ \hline 0^\circ \quad \begin{array}{c} 1 \quad 1 \quad 1 \\ 1 \quad 1 \quad 0,01 \end{array} \\ 110^\circ \quad \begin{array}{c} 1 \quad 1 \quad 1 \\ 1 \quad 1 \quad 0,01 \end{array} \\ -110^\circ \quad \begin{array}{c} 1 \quad 0,01 \quad 1 \\ 1 \quad 0,01 \quad 1 \end{array} \end{array} \quad (2)$$

$$A_3 = \begin{array}{c|ccc} & 0^\circ & 110^\circ & -110^\circ \\ \hline 0^\circ & 1 & 0,44 & 0,44 \\ 120^\circ & 1 & 0,22 & 0,02 \\ -120^\circ & 1 & 0,02 & 0,22 \\ 0^\circ & 120^\circ & -120^\circ \end{array} \quad (3)$$

$$A_4 = \begin{array}{c|ccc} & 0^\circ & 110^\circ & -110^\circ \\ \hline 0^\circ & 1 & 0,44 & 0,44 \\ 110^\circ & 1 & 0,44 & 0,02 \\ -110^\circ & 1 & 0,02 & 0,44 \\ 0 & 120^\circ & -120^\circ \end{array} \quad (4)$$

$$A_5 = \begin{array}{c|ccc} & 0^\circ & 1 & 1 \\ \hline 0^\circ & 1 & 1 & 1 \\ 120^\circ & 1 & 0,72 & 0,01 \\ -120^\circ & 1 & 0,01 & 0,72 \\ 0 & 110^\circ & -110^\circ \end{array} \quad (5)$$

$$A_6 = \begin{array}{c|ccc} & 0^\circ & 1 & 0,34 \\ \hline 0^\circ & 1 & 0,34 & 0 \\ 120^\circ & 1 & 0,34 & 0 \\ -120^\circ & 1 & 0 & 0,34 \end{array} \quad (6)$$

Следуя работам [10, 14], связям терефталоильного остатка припишем следующие матрицы статистических весов

$$A_7 = \begin{array}{c|c} & 0^\circ \\ \hline 0^\circ & 1 \\ 110^\circ & 1 \\ -110^\circ & 1 \\ 0^\circ & 180^\circ \end{array} \quad (7)$$

$$A_8 = 0 \begin{array}{c|cc} & 1 & \omega_\gamma \\ \hline 0^\circ & & \end{array} \quad (8)$$

$$A_9 = 0^\circ \begin{array}{c|c} & 1 \\ \hline 180^\circ & 1 \end{array} \quad (9)$$

Вид матриц  $A_7$  и  $A_9$  объясняется тем, что внутреннее вращение вокруг полуторных связей  $O \cdots CO$  плоских сложноэфирных групп практически не имеет места [14–16] \*.

В матрице  $A_8$  параметр  $\omega_\gamma$  учитывает условия вращения вокруг виртуальной связи  $l_1$ , соединяющей карбонильные атомы углерода (рис. 4). Взаимодействие π-электронов фениленового кольца с π-электронами карбонильной группы максимально в плоской конформации; с этой точки зрения для терефталоильного остатка наиболее выгодна структура, в которой фениленовое кольцо и обе сложноэфирные группы лежат в одной плоскости [17]. Оценка барьера внутреннего вращения вокруг связи  $OC-C_{ap}$  дает для бензальдегида величину  $\sim 6$  ккал/моль [18]. Для эфиров терефталевой кислоты эта величина, по-видимому, несколько меньше, что обусловлено соседством связи  $O \cdots CO$ , носящей частично двойной характер, и присутствием другой группы  $COO$ , являющейся акцептором электронов [19]. Эти соображения позволяют предположить, что величина барьера связи  $OC-C_{ap}$  составляет  $\sim 5$  ккал/моль [20]. Этого достаточно для компенсации возможных слабых стерических конфликтов между атомами водорода фениленового кольца и атомами кислорода группы  $COO$ , максимальных при плоском расположении этих групп. Следовательно, для виртуальной связи  $l_1$  возможны только две конформации: при транс-или цис-расположении эфирных атомов кислорода. Разница между энергиями этих конформаций  $\Delta E_\gamma = E_{\text{цис}} - E_{\text{транс}}$ , определяющая параметр  $\omega_\gamma$ , зависит главным образом от электростатического взаимодействия кислородных атомов двух карбонильных групп. Оценки, сделанные с использованием величин парциальных зарядов на атомах, рекомендованных в работах [21, 22], дают  $\Delta E_\gamma \sim 0$ .

**Равновесная гибкость невозмущенных цепей.** Характеристики равновесной гибкости (отношения  $\langle r_o^2 \rangle / nl^2$  и  $\langle r_o^2 \rangle / xM_0$ , где  $\langle r_o^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи,  $n$  — число скелетных

\* В работе [17] с помощью расчета в рамках расширенного метода Хюккеля было показано, что транс-расположение заместителей X и Y в сложноэфирной группе X—O  $\cdots$  CO—Y на  $\sim 5$  ккал/моль выгоднее цис-расположения.

Таблица 2

Характеристические отношения  $\langle r_0^2 \rangle / n l^2$  для цепи ПТМТ

x	n	Значения $\langle r_0^2 \rangle / n l^2$ при				
		$\Delta E_\gamma = E_{\text{цис}} - E_{\text{транс}}$ (ккал/моль)				
		-0,2	-0,1	0	0,1	0,3
<b>T=510 K</b>						
1	8	2,59	2,60	2,61	2,61	2,63
2	16	3,66	3,67	3,69	3,71	3,74
3	24	4,15	4,17	4,20	4,22	4,28
4	32	4,41	4,44	4,47	4,50	4,57
5	40	4,57	4,61	4,64	4,68	4,75
10	80	4,89	4,94	4,98	5,02	5,11
20	160	5,05	5,10	5,15	5,20	5,29
30	240	5,11	5,16	5,20	5,25	5,35
40	320	5,14	5,19	5,23	5,28	5,38
50	400	5,15	5,21	5,25	5,30	5,40
<b>T=303 K</b>						
1	8	2,61	2,62	2,64	2,65	2,68
2	16	3,66	3,70	3,74	3,78	3,87
3	24	4,13	4,19	4,25	4,32	4,42
4	32	4,37	4,45	4,53	4,61	4,78
5	40	4,52	4,61	4,70	4,79	4,98
10	80	4,82	4,93	5,04	5,15	5,39
20	160	4,97	5,09	5,21	5,34	5,60
30	240	5,02	5,14	5,27	5,40	5,67
40	320	5,05	5,17	5,29	5,43	5,70
50	400	5,07	5,19	5,31	5,45	5,72

Таблица 3

Характеристики гибкости цепей полиметиленгликольтерефталатов  
-[-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O)-]x- при 303 K

m	M <sub>0</sub>	(⟨r <sub>0</sub> <sup>2</sup> ⟩ / n l <sup>2</sup> ) <sub>∞</sub>	(⟨r <sub>0</sub> <sup>2</sup> ⟩ / x M <sub>0</sub> ) <sub>∞</sub> , Å <sup>2</sup> /з-мо.м <sub>0</sub>	σ <sub>1</sub>	σ <sub>2</sub>
4	220	5,4	1,17	1,76	1,33
5	234	5,5	1,18	1,76	1,37
6	248	5,7	1,21	1,78	1,40
8	276	5,9	1,22	1,79	1,43
10	304	6,0	1,22	1,79	1,46

связей в цепи, x — число повторяющихся единиц с молекулярной массой  $M_0$ ,  $(l^2)^{1/2}$  — среднеквадратичная длина скелетной связи) были рассчитаны с помощью метода производящих матриц [14, 23] с учетом геометрических параметров, представленных в табл. 1, и статистических весов поворотных изомеров, входящих в матрицы (1)–(9).

Учитывая неопределенность в выборе параметра  $\omega_1$ , мы исследовали зависимость средних размеров цепи ПТМТ от величины  $\Delta E_\gamma$ . Характеристические отношения  $\langle r_0^2 \rangle / n l^2$ , рассчитанные как функция числа скелетных связей для двух температур, представлены в табл. 2. На основании этих данных можно заключить, что средние размеры слабо зависят от разницы энергий между цис- и транс-конформациями терефталоильного остатка. С ростом температуры зависимость  $\langle r_0^2 \rangle / n l^2$  от  $\Delta E_\gamma$  ослабевает. Варьирование величины  $\Delta E_\gamma$  практически не влияет на средние размеры

олигомерных цепей (табл. 2). Исходя из этих результатов и принимая во внимание сделанные выше оценки  $\Delta E_t$ , во всех последующих расчетах мы полагали  $\Delta E_t=0$  ( $\omega_t=1$ ).

Температурная зависимость средних размеров бесконечно длинной цепи ПТМТ представлена на рис. 1. Из этого рисунка, а также из табл. 2 следует, что с ростом температуры гибкость макромолекул ПТМТ увеличивается. Это справедливо для всех исследованных нами полимерных цепей. Из рис. 1 видно, что в интервале температур 300—500 К гибкость

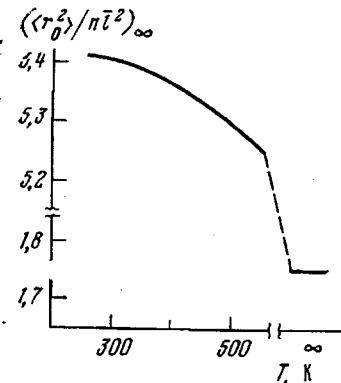


Рис. 1

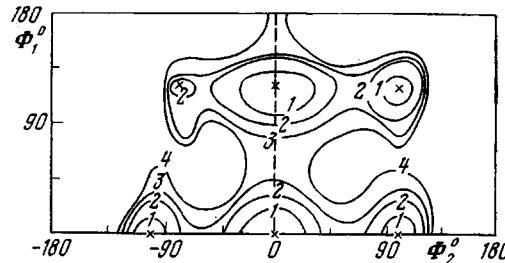


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристического отношения  $(\langle r_0^2/nl^2 \rangle)_\infty$  для цепи политетраметиленгликольтерефталата от температуры

Рис. 2. Карта конформационной энергии фрагмента цепи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$ ,

характеризующая вращение вокруг соседних связей  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2(\Phi_1)$  и  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}(\Phi_2)$ , построенная с учетом взаимодействия валентно несвязанных атомов и собственных трехкратных тормозящих потенциалов связей

Энергетические контуры проведены на расстояниях, соответствующих 1 ккал/моль (см. цифры у кривых). Энергия *транс-транс*-конформации ( $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$ ) принята за нуль. Крестиками обозначены энергетические минимумы

меняется незначительно. При  $T \rightarrow \infty$   $(\langle r_0^2 \rangle / nl^2)_\infty = 1,75$ . Следует отметить, что увеличение числа метиленовых групп в гликоловом остатке несколько усиливает зависимость средних размеров цепи от температуры. В пределе при  $m \rightarrow \infty$  (цепь полиметилена)  $d \ln (\langle r_0^2 \rangle / DT) = -1,10 \cdot 10^{-3}$  [24].

Характеристические отношения, полученные при 303 К для пяти рассмотренных политетраметиленгликольтерефталатов, приведены в табл. 3. Там же даны факторы заторможенности  $\sigma = (\langle r_0^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle_{\text{св.в}})^{1/2}$ , при расчете которых использовались две различные модели цепи (см. ниже). Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что последовательное введение в гликоловый остаток метиленовых групп делает полимерные цепи более жесткими. При  $m \rightarrow \infty$   $(\langle r_0^2 \rangle / nl^2)_\infty \approx 8,0$ . При  $m=2$  (ПЭТФ)  $(\langle r_0^2 \rangle / nl^2)_\infty = 4,2$  [2, 10].

Интересно провести сопоставление найденных средних размеров цепей политетраметиленгликольтерефталатов с аналогичными данными, известными для других полимеров, а также с характеристиками гибкости для ряда структурных моделей макромолекул политетраметиленгликольтерефталатов.

Рассмотрим прежде всего следующие пять гипотетических моделей: I — цепь со свободным вращением вокруг всех скелетных связей; II — цепь с запрещенным вращением вокруг виртуальных связей  $l_1$  и свободным вокруг остальных связей; III — цепь, в которой вращение вокруг связей O=C-O отсутствует, а вокруг остальных свободно; IV — цепь с запрещенным вращением вокруг O=C-O и  $l_1$ ; V — цепь с заторможенным (но попарно некоррелированным) внутренним вращением вокруг связей гликолового остатка, запрещенным для O=C-O и полностью свободным для виртуальных связей  $l_1$ . Для всех моделей валентные углы и длины связей

предполагались фиксированными (табл. 1). Заторможенность вращения (в модели V) учитывалась величиной  $\langle \cos \Phi \rangle$ . При  $\Phi=0, \pm 120^\circ$

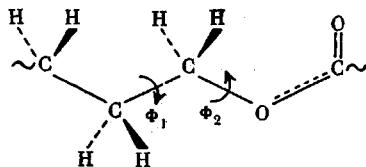
$$\langle \cos \Phi \rangle = \frac{1-\omega}{1+2\omega},$$

где  $\omega = \exp(-\Delta E/RT)$ . Кроме того, мы рассчитали средние размеры цепи полиметилена в предположении свободы вращения:  $(\langle r_0^2 \rangle/xM_0)_\infty = 0,37 \text{ \AA}^2/\text{г-моль}$ .

Величины  $(\langle r_0^2 \rangle/nl^2)_\infty$  и  $(\langle r_0^2 \rangle/xM_0)_\infty$ , полученные для бесконечно длинных модельных цепей ПТМТ, представлены в табл. 4.

Факторы заторможенности внутреннего вращения (табл. 3) были вычислены на основании данных, относящихся к моделям I ( $\sigma_1$ ) и III ( $\sigma_2$ ).

Сопоставление средних размеров цепей, соответствующих моделям I и II, а также III и IV, с данными для цепи полиметилена позволяет заключить, что наличие в цепи протяженных структурных элементов — виртуальных связей  $l_i$  — практически не влияет на жесткость даже при условии полной заторможенности вращения вокруг них (ср. с результатами табл. 2). Решающим фактором, резко увеличивающим жесткость, является отсутствие вращения вокруг связей O = CO (ср. I с III и II с IV). Действительно, при переходе от модели I к модели III (или от II к IV) средние размеры возрастают почти в 2 раза, тогда как последующее «включение» заторможенности вращения для всех связей гликолового остатка при переходе от модели III к «реальной» цепи (табл. 3) приводит к менее выраженному эффекту. Учет разницы энергий между поворотными изомерами связей гликолового остатка в отсутствие попарной корреляции внутренних вращений ведет к росту характеристического отношения (модель V). Средние размеры цепей, отвечающие модели V (табл. 4), совпадают со средними размерами «реальной» цепи (табл. 3) при  $\langle \cos \Phi \rangle \approx 0,35$  или при  $\omega \approx 0,38$ . Величина  $\omega$  существенно меньше, чем усредненное по всем связям значение статистического веса  $\bar{\omega} = 0,6$ , характеризующего взаимодействия первого порядка в матрицах  $A_i$  цепи ПТМТ. Различия обусловлены взаимозависимостью вращений в гликоловом остатке. Сопоставление данных табл. 3 с полиметиленом показывает, что введение в полиметиленовую цепочку жестких карбонильных групп и протяженных виртуальных связей  $l_i$  приводит не к уменьшению, а, напротив, к увеличению гибкости. Причиной этого является большая свобода вращения вокруг связей, примыкающих к карбонильным группам, чем в полиметиленовой цепи. Главным образом это относится к связям H<sub>2</sub>C — CH<sub>2</sub> фрагментов



В качестве наглядной иллюстрации на рис. 2 мы приводим потенциальную карту, характеризующую условия внутреннего вращения вокруг смежных связей H<sub>2</sub>C—CH<sub>2</sub>(Φ<sub>1</sub>), H<sub>2</sub>C—O(Φ<sub>2</sub>) указанного фрагмента, построенную с помощью метода атом-атом-потенциалов, согласно методике, изложенной ранее в работе [2].

Таким образом, влияние уменьшения заторможенности внутреннего вращения вокруг ближайших к карбонильным группам связей оказывается решающим и перекрывает увеличение жесткости цепи, обязанное включению в цепь связей O = CO, повороты вокруг которых запрещены. Еще больший выигрыш в гибкости достигается при введении в гликоловый остаток кислородного атома: для полидиэтиленгликольтерефталата при

308 К ( $\langle r_0^2 \rangle / n\bar{l}^2 \rangle_\infty \approx 4,0$  [25], что практически совпадает с той же самой характеристикой, известной для такой гибкой цепи, как полиэтиленоксид [26].

Факторы заторможенности  $\sigma$ , полученные для полиметиленгликольтерефталатов (табл. 3), близки к известным данным для полимеров аналогичного типа [27].

**Равновесные константы макроциклизации ПТМТ.** В работе [28] было установлено, что в промышленных образцах ПТМТ, полученных в резуль-

Таблица 4

Характеристики гибкости модельных цепей ПТМТ

Модель цепи	$(\langle r_0^2 \rangle / n\bar{l}^2)_{\infty}$	$(\langle r_0^2 \rangle / xM_0)_{\infty},$ $\text{Å}^2/\text{e-моль}$
I	1,75	0,38
II	1,93	0,42
III	3,04	0,66
IV	3,09	0,67
$\langle \cos \Phi \rangle = 0,1 (\omega = 0,75)$	3,45	0,75
$\langle \cos \Phi \rangle = 0,2 (\omega = 0,57)$	4,01	0,87
V	4,74	1,03
$\langle \cos \Phi \rangle = 0,3 (\omega = 0,44)$	5,67	1,23
$\langle \cos \Phi \rangle = 0,4 (\omega = 0,33)$	7,00	1,52
$\langle \cos \Phi \rangle = 0,5 (\omega = 0,25)$		

тате поликонденсации в расплаве ( $T \geq 510$  К), содержатся циклические олигомеры. Предполагая, что в процессе синтеза полимера устанавливается равновесное распределение циклов по размерам, для константы равновесия реакции цепь  $\rightleftharpoons$   $x$ -звенный цикл, согласно работам [29–31], имеем

$$K_x = \frac{P_x(0)}{\sigma_{cx} N_A}, \quad (10)$$

где  $P_x(0)$  – вероятность замыкания в цикл линейной последовательности из  $x$  повторяющихся единиц,  $\sigma_{cx} = 2x$  – число симметрий  $x$ -звенного цикла,  $N_A$  – константа Авогадро. Расчет величин  $K_x$ , проводимый ниже, основан на следующих допущениях [30–32]: 1) распределение циклов по размерам определяется только энтропийным фактором (теплота образования циклов равна нулю); 2) возникновение циклической конформации с достоверностью ведет к образованию циклической молекулы; 3) вероятность образования химической связи не зависит от того, принадлежат ли сблизившиеся функциональные группы одной и той же, либо разным цепям; 4) расстояние между сблизившимися концами и их взаимная ориентация в пространстве некоррелированы. В этом случае  $P_x(0)$  определяется как отношение числа возможных конформаций цикла к числу возможных конформаций соответствующей линейной цепи с учетом веса каждой из конформаций.

Для расчета  $P_x(0)$  мы воспользовались методом Монте-Карло [33]. Генерирование цепей ПТМТ заданной длины проводили в соответствии с матрицами условных вероятностей  $P_i$ , элементы которых определяются разностью энергий между изомерами связей и могут быть получены, исходя из матриц статистических весов  $A_1, A_2, A_3, A_5, A_6, A_7, A_8, A_9$ . Поскольку ПТМТ – цепь с локализированной взаимозависимостью внутренних вращений (взаимозависимы вращения лишь в пределах гликолового остатка каждой повторяющейся единицы), матрицы  $P_i$  не зависят от длины цепи и позиции данной  $i$ -й связи в последовательности повторяющихся единиц. Преобразование матриц  $A_i$ , выполненное согласно работам [14, 34], дало при 510 К

$$\begin{array}{c}
 P_1 = \begin{vmatrix} 0,58 & 0,21 & 0,21 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad P_2 = \begin{vmatrix} 0,40 & 0,30 & 0,30 \\ 0,56 & 0,41 & 0,03 \\ 0,56 & 0,03 & 0,41 \end{vmatrix} \\
 P_3 = \begin{vmatrix} 0,55 & 0,22 & 0,22 \\ 0,75 & 0,20 & 0,05 \\ 0,75 & 0,05 & 0,20 \end{vmatrix} \quad P_5 = \begin{vmatrix} 0,40 & 0,30 & 0,30 \\ 0,60 & 0,38 & 0,02 \\ 0,60 & 0,02 & 0,38 \end{vmatrix} \\
 P_6 = \begin{vmatrix} 0,50 & 0,25 & 0,25 \\ 0,65 & 0,33 & 0,02 \\ 0,65 & 0,02 & 0,33 \end{vmatrix} \quad P_7 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \\
 P_8 = \begin{vmatrix} 0,50 & 0,50 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad P_9 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}
 \end{array}$$

Вероятность  $P_x(0)$  в соотношении (10) вычислялась из

$$P_x(0) = \frac{(s_0/s)_x}{\frac{4}{3}\pi\delta r_x^3}, \quad (11)$$

где  $(s_0/s)_x$  — доля от общего числа генерированных цепей  $s$ , для которой расстояние между концами цепей  $r_x$  удовлетворяет неравенству  $r_x \leq \delta r_x$ . Следуя работе [35], величина  $\delta r_x$  была определена как  $\delta r_x = \sqrt{\langle r_0^2 \rangle_x}$ . На ЭВМ было генерировано 10 000 цепочек из  $x=1, 2$  и 3 повторяющихся единиц ( $M$ ).

Расчет показал, что ни одна из генерированных конформаций не привела к образованию циклического мономера. Результаты, полученные согласно выражениям (10) и (11) для циклических димера и тримера, представлены ниже, где они сравниваются с экспериментальными величинами  $K_x$  (моль/л), которые были оценены нами на основании данных Штайнке и Вальда \* [28].

Макроцикл [ $M_x$ ] мономер ( $x=1$ ) димер ( $x=2$ ) тример ( $x=3$ )

Значение $\lg K_x$			
растетное		-2,6	-2,5
экспериментальное [28]	не обнаружено	-1,9	-2,6

Рассчитанная величина  $K_2$  меньше экспериментальной, что, по-видимому, связано с напряженностью цикла димера ПТМТ. Совпадение величины  $K_3$  удовлетворительно. Это свидетельствует о незначительном возмущении средних конформаций коротких участков отдельных полимерных цепей в блоке.

Калининский государственный университет  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
26 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
2. П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., A20, 832, 1978.
3. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
5. M. Gilbert, F. J. Hybart, Polymer, 13, 327, 1972; 15, 407, 1974.

\* Плотность расплава ПТМТ при 510 К была вычислена методом групповых вкладов [36].

6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
7. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
8. H. J. M. Bowen, L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958.
9. P. J. Flory, A. D. Williams, J. Polymer Sci., 5, A-2, 399, 1967.
10. A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 5, A-2, 417, 1967.
11. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
12. П. Г. Халатур, Высокомолек. соед., B20, 305, 1978; A21, 2190, 1979.
13. П. Г. Халатур, Ж. физ. химии, 52, 805, 1978.
14. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
15. В. Дж. Орвилл-Томас, Внутреннее вращение молекул, «Мир», 1977.
16. S. Y. Hobbs, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1395, 1970.
17. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
18. H. Silver, J. Wood, Trans. Faraday Soc., 60, 5, 1964.
19. A. E. Tonelly, Polymer Letters, 11, 441, 1973.
20. A. E. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A19, 628, 1977.
21. T. Ooi, R. A. Scott, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 46, 4410, 1967.
22. D. A. Brant, A. E. Tonelly, P. J. Flory, Macromolecules, 2, 228, 1969.
23. P. J. Flory, R. L. Jernigan, J. Chem. Phys., 42, 3509, 1965.
24. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 88, 631, 1966.
25. E. Riande, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 1397, 1977.
26. D. R. Beech, C. B. Booth, J. Polymer Sci., 7, A-2, 575, 1969.
27. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.
28. Y. Steinke, H. Wald, Melland Textilberichte Int., 58, 494, 1977.
29. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
30. J. A. Semlyen, Advances Polymer Sci., 21, 41, 1976.
31. P. J. Flory, U. W. Suter, M. Mutter, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5733, 1976.
32. К. Айвин, В кн. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 614.
33. Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science, Ed. G. G. Lowry, N. Y., 1970.
34. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
35. П. Г. Халатур, В. В. Брагина, Высокомолек. соед., A21, 573, 1979.
36. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.

---

### CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLYMETHYLENEGLYCOLTEREPHTHALATES

*Khalatur P. G., Stepan'yan A. Ye.*

#### S u m m a r y

The average dimensions of unperturbed chains of polymethyleneglycolterephthalates with 4,5,6,8 and 10 methylene groups in a glycol residue have been calculated by conformational statistics methods. The corresponding values of  $\langle\langle r_0^2 \rangle\rangle / nl^2$  ratios were found to be equal to 5.4, 5.5, 5.7, 5.9 and 6.0 (303° K). The influence of various structural factors on the conformation and average chain dimensions was studied. The non-equivalence of *trans*- and *cis*-isomers of terephthaloyl residue was considered. The equilibrium constants of macrocyclization for cyclic dimer and trimer were calculated by Monte Carlo method being equal to  $2.5 \cdot 10^{-3}$  and  $3.2 \cdot 10^{-3}$  mol/l (570° K). The results obtained are in agreement with content of cyclic oligomers in amorphous polymer in bulk experimentally determined. This fact is an evidence of the slight perturbation action of intermolecular and distant intramolecular interactions on the conformation of short chain fragments in a block.

---