

ражение в уменьшении коэффициента диффузии фторированной пленки полиэтилена (рис. 1).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности поверхностной модификации полимерных пленок с целью направленного изменения их проницаемости.

Поступила в редакцию
14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 23.
2. Д. Ф. Каган, А. М. Кнебельман, В сб. Полимерные пленочные материалы, под ред. В. Е. Гуля, «Химия», 1976, стр. 162.
3. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 179.
4. В. Н. Манин, В. П. Григорьев, Диффузионные явления в полимерах, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции, ч. 1, Рижский политехн. ин-т, 1977, стр. 204.
5. Н. Е. Архипцев, А. А. Шишмаров, Л. А. Мочалова, Пласт. массы, 1977, № 4, 72.
6. D. T. Clark, W. J. Feast, W. K. R. Musgrave, I. Ritchie, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 857, 1975.
7. М. Трайон, Э. Горовиц, В сб. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. 2, «Мир», 1974, стр. 274.

УДК 541.64:539.199

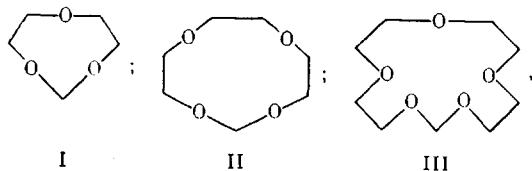
О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И ЛИНЕЙНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г.

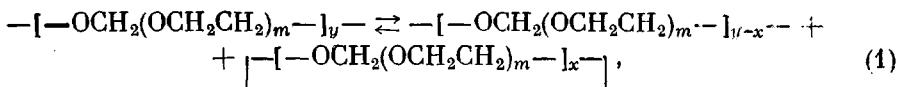
Макроциклические полиэфиры (в частности, краун-эфиры), благодаря донорно-акцепторному взаимодействию кислородных атомов с катионами металлов, обладают уникальными комплексообразующими и сольватирующими свойствами, что позволяет использовать их в качестве агентов, влияющих на транспорт ионов K^+ , Na^+ через биологические клеточные мембранны, а также для повышения растворимости солей в малополярных органических растворителях [1, 2].

Одним из перспективных путей получения циклических макромолекул является хроматографическое разделение продуктов, образующихся в результате полимеризации соответствующих гетероциклов и внутри- и межмолекулярных обменных реакций [3]. В этой связи возникает вопрос о равновесной концентрации циклов различного размера.

Цель настоящего сообщения — расчет содержания макроциклических гомологов 1,3,6-триоксациклооктана (I), 1,3,6,9-тетраоксациклоундекана (II) и 1,3,6,9,12-пентаоксациклотетрадекана (III)

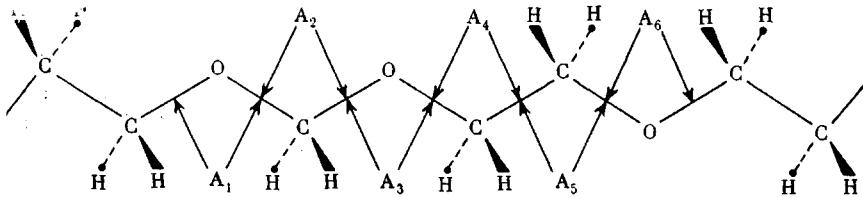


образующихся при равновесии



где $m=2, 3, 4$; x и y — степень полимеризации.

Ниже показан фрагмент полиэфирной цепи в плоской транс-конформации и матрицы статистических весов поворотных изомеров А, характеризующие внутреннее вращение вокруг скелетных связей смежных пар.



Исходя из данных, известных для цепей полиоксиметилена (ПОМ), полиоксиэтилена (ПОЭ) и поли-1,3-диоксолана [4–6], при 273° К имеем

$$A_1 \approx A_2 = \begin{bmatrix} 1 & 15,9 & 15,9 \\ 1 & 15,9 & 0 \\ 1 & 0 & 15,9 \end{bmatrix} \quad A_4 = \begin{bmatrix} 1 & 2,21 & 2,21 \\ 1 & 2,21 & 1,16 \\ 1 & 1,16 & 2,21 \end{bmatrix}$$

$$A_3 \approx A_6 = \begin{bmatrix} 1 & 0,19 & 0,19 \\ 1 & 0,19 & 0 \\ 1 & 0 & 0,19 \end{bmatrix} \quad A_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0,19 & 0,19 \\ 1 & 0,19 & 0,10 \\ 1 & 0,10 & 0,19 \end{bmatrix}$$

Следуя работе [4], полагали, что $l_{c-c}=1,53 \text{ \AA}$, $l_{c-o}=1,43 \text{ \AA}$, $\angle CCO=\angle COC=\angle OCO=110^\circ$, а углы внутреннего вращения могут принимать значения 0, 120 и 240°. Для расчета среднего квадрата расстояния $\langle r_0^2 \rangle$ между концами цепей использовали алгебраический метод производящих матриц [4].

Для ненапряженных циклов константа равновесия K_x^* реакции (1) пропорциональна вероятности сближения концов x -звенного участка цепи [3, 7]

$$K_x = p_x(0)/2 \cdot x N_A \quad (2)$$

Здесь $p_x(0)$ – плотность вероятности вектора r , соединяющего концы цепи, при $r=0$; N_A – число Авогадро. В отсутствие объемных взаимодействий при $x \rightarrow \infty$ вектор r распределен по нормальному закону ($p_\infty(r)$). Пусть $p_x(0)/p_\infty(0)=h(t)$, где $p_\infty(0)=(3/2\pi\langle r_0^2 \rangle)^{1/2}$, а $h(t)$ – функция числа статистических сегментов Кунда (t), которая в первом приближении может быть записана в виде [8]

$$h(t) = 1 - \frac{1}{t} \left[\frac{1}{2t} \left(\beta + \frac{1}{2} \right) - \beta \right]$$

Здесь β – безразмерная величина, практически не зависящая от длины и химического строения цепи, что было установлено при помощи метода Монте-Карло на основании расчета различных моделей полимерной цепи **; при $t \sim 1$ $\beta \approx -1,34$, при $t \gg 1$ $\beta = -11/8$ [8].

В таблице приведены значения K_x для макроциклических гомологов I–III, рассчитанные по уравнению (2) в предположении, что $p_x(0)=p_\infty(0)$ (K'_x) и $p_x(0)=p_\infty(0) \cdot h(t)$ (K''_x). Там же представлены экспериментальные данные (K_x^*), полученные в [9–11] при исследовании равновесия цепь – цикл в растворе при 273° К.

Из таблицы следует, что соотношение между K'_x и K_x^* сильно зависит от числа скелетных связей в цепи $n=xv$. С ростом n различие между K'_x и K_x^* уменьшается, однако остается заметным даже при $n \geq 50$, что указы-

* При $y \gg x$ K_x практически совпадает с концентрацией циклического x -мера [3].

** Подробно эти результаты будут изложены в отдельном сообщении.

вает на негауссов характер распределения r коротких цепей. Введение поправок $h(t)$ позволяет значительно улучшить согласие расчетных и экспериментальных данных. В этом случае при $n \geq 30$ разница $(K_x'' - K_x^3)$, по-видимому, не превышает величину экспериментальной ошибки определения K_x .

Следует отметить, что в нашем расчете не была учтена корреляция расстояния между концами линейного x -мера и взаимной ориентацией его концевых связей. По результатам работы [12] можно полагать, что учет этого фактора при малых n приведет к некоторому уменьшению равновесных констант циклизации K_x'' и тем самым улучшит согласие с экспериментом.

Таким образом показано, что использование конформационных параметров, известных для цепей ПОМ, ПОЭ и поли-1,3-диоксолана, позволяет

Расчетные и экспериментальные значения равновесных констант макроциклизации при 273° К

Поли-эфир *	Кон-станты	Значения констант, $K_x \cdot 10^2$, моль/л **						
		$x=2$	$x=3$	$x=4$	$x=5$	$x=6$	$x=7$	$x=8$
I ($v=8$)	K_x'	9,55	3,07	1,40				
	K_x''	4,67	1,97	1,01				
	K_x^3	2,7	1,4	0,70				
II ($v=11$)	K_x'	5,64	1,90	0,89	0,50	0,31	0,21	0,15
	K_x''	3,55	1,41	0,72	0,42	0,27	0,19	0,14
	K_x^3	2,5	1,0	0,60	(0,24)	(0,12)	(0,08)	(0,06)
III ($v=14$)	K_x'	3,90	1,34	0,64				
	K_x''	2,78	1,08	0,54				
	K_x^3	2,3	0,90					

* v — число скелетных связей в повторяющейся единице.

** В скобках указаны оценочные значения, найденные в соответствии с данными работы [11].

достаточно корректно воспроизводить равновесное содержание макроциклических гомологов I—III. Кроме того, на основании проделанного расчета можно заключить, что в условиях проведения эксперимента [9—11] конформации участков цепей полизифиров с числом скелетных связей $\sim 10-10^2$ мало возмущены межмолекулярными и дальними внутримолекулярными взаимодействиями.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию

14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2945, 1967; 92, 386, 1970.
2. H. P. Hopkins, D. V. Jahagirdar, F. J. Windler, J. Phys. Chem., 82, 1245, 1978.
3. J. A. Semlyen, Advances Polymer Sci., 21, 41, 1976.
4. П. Флори, Статистическая механика цепких молекул, «Мир», 1971.
5. J. M. Andrews, J. A. Semlyen, Polymer, 13, 142, 1972.
6. П. Г. Халатур, В. В. Брагина, Высокомолек. соед., А21, 573, 1979.
7. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
8. С. Г. Плетнева, П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Тезисы Межреспубликанской конференции по синтезу, исследованию свойств, модификации и переработке высокомолекулярных соединений, Казань, КХТИ, 1979, стр. 6.
9. Y. Kawakami, Y. Yamashita, Macromolecules, 10, 837, 1977; J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 15, 214, 1977.
10. Y. Kawakami, J. Suzuki, Y. Yamashita, Polymer J., 9, 519, 1977.
11. C. Rentsch, R. C. Schulz, Makromolek. Chem., 178, 2353, 1977.
12. П. Г. Халатур, Высокомолек. соед., Б21, 605, 1979.