

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1976.
2. Pham Q.-T. Trends Analyt. Chem., 1983, v. 2, № 3, p. 67.
3. Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Коршун А. М. Высокомолек. соед. Б. 1983, т. 25, № 1, с. 133.
4. Bovey F. A., Tiers G. V. D. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 1, p. 173.
5. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Е., Рудковская Г. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2219.
6. Скушинкова А. И., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 372.
7. Скушинкова А. И., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 812.
8. Tan J. S., Sochor A. R. Macromolecules, 1981, v. 14, № 6, p. 1700.
9. Henrichs P. M., Whitlock L. R., Sochor A. R., Tan J. S. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1375.
10. Bovey F. A. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 3, p. 843.
11. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977.

Институт биофизики

Поступила в редакцию
31.V.1984

DETERMINATION OF MICROTACTICITY OF POLY-N-VINYL IMIDAZOL BY PMR METHOD

Rusak A. F., Sokolova Ye. A., Savinova I. V.

Summary

The essential changes of microtacticity of a polymer during free-radical polymerization of N-vinyl imidazol in the presence of HCl have been shown by PMR method. Alike the free-radical polymerization of methacrylic acid an increase of the fraction of syndio-structures was assumed, accordingly attribution of signals in PMR spectrum was made.

УДК 541.64:539.199

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА И ПОЛИ-(4,4'-ТЕРЕФТАЛОИЛДИАНИЛИД)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА

Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г.

На примере анализа укладки цепей поли-(4,4'-дифенилен)пиromеллитимида в кристаллической ячейке предлагается схема систематического учета далеких взаимодействий и оптимальная параметризация квантовохимических приближений. Разработанная процедура применяется к расчету поли-(4,4'-терефталоиддианилид)пиromеллитимида. В этом случае расчет не выявил преимуществ ни послойной, ни смешанной укладок. Это позволяет считать, что в полимере при соблюдении осевой ориентации азимутальный порядок в слое заметно нарушается.

Структурные исследования полимерных объектов сопровождаются, как правило, большими экспериментальными трудностями, что связано не только с бедностью дифракционных картин, но и с недостаточной точностью определения интенсивностей наблюдаемых рефлексов. В этих случаях роль критерия правильности выбранной структуры играет рассчитанная энергия упаковки цепей [1–3].

В последние годы опубликовано большое количество работ, в которых делается попытка предложить мотив взаимной упаковки цепей мезоморфных полимеров, с крайне бедными дифракционными картинами [3, 4]. В этом случае внимание уделяется в большей степени расчетам различных моделей упаковки, нежели экспериментальной процедуре.

Исследуемые в работе полимеры, относящиеся к классу полиимидов, содержат, как правило, 30–60 атомов в мономерном звене. Они дают довольно бедные дифракционные картины (20–40 рефлексов), и однозначно определить их структуру по рентгеновским данным не представляется возможным. Однако особенности строения мономерных звеньев ПИ позволили предложить для многих из них мотив взаимной укладки цепей [1–4]. Было установлено, что слои диангидридных остат-

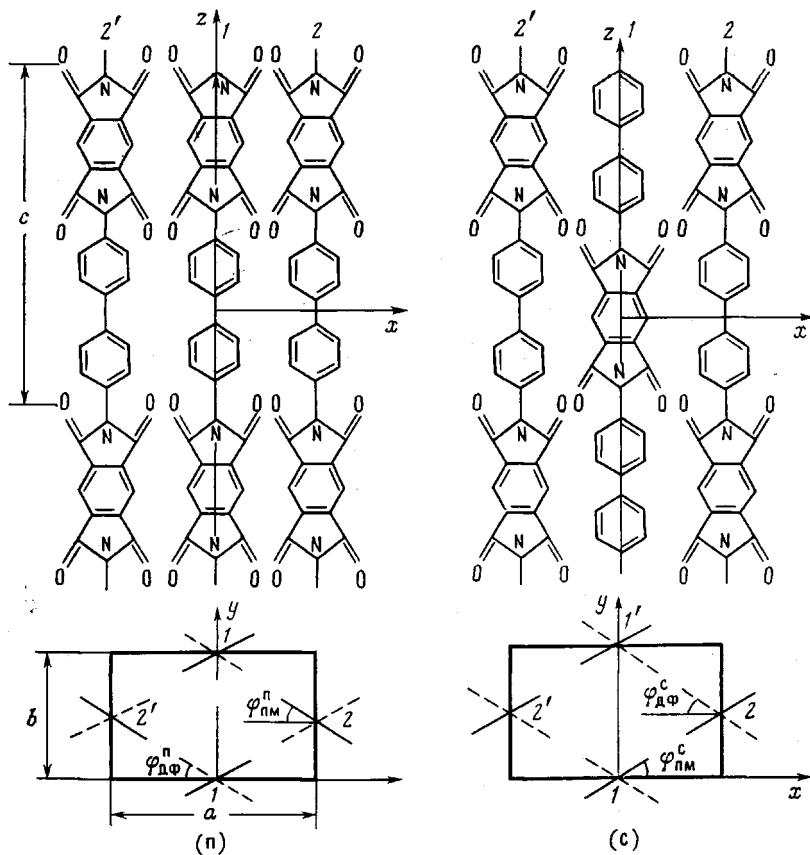


Рис. 1. Сечения ac и ab послойной (н) и смешанной (с) укладок цепей $1, 1', 2, 2'$ ПМБ в прямоугольной кристаллической ячейке ($a=0,858$; $b=0,548$; $c=1,660$ нм). Структурные параметры циклов ПМ и ДФ стандартные [1, 7], длина связи C—N между ними полагалась равной 0,148 нм. В сечении ab : сплошная линия — проекция ПМ, штриховая — проекция ДФ

ков чередуются со слоями диаминных остатков (послойная укладка, слои перпендикулярны оси макромолекул) [1]. Послойная укладка оказалась характерной и для ряда других ПИ. Однако в случае полиамидоимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и бис-(*n*-аминофениламида) терефталевой кислоты (ПАИ) мы столкнулись с большими трудностями при выборе модели укладки. Это связано не только с бедностью дифракционной картины, но и с особенностями химического строения диаминного остатка ПАИ. В работах [3, 5], где прибегали к атом-атомным расчетам, не удалось однозначно определить, является ли укладка ПАИ послойной или смешанной, при которой в одном слое находятся и диангидридные, и диаминные фрагменты. Поскольку попытки получить волокна или пленки ПАИ с более совершенной упорядоченной структурой не увенчались успехом, мы попытались улучшить методику расчета.

Анализ результатов работ [6, 7] показывает, что атом-атомные и квантовохимические расчеты дают эквивалентные выводы о взаимной ориентации соседних фрагментов в слоях. Однако при расчете поли-(4,4'-дифенилен)пиromеллитимида (ПМБ) [7] оказалось, что квантовохимический расчет указывает на энергетическую выгодность послойной укладки по сравнению со смешанной, а согласно атом-атомным расчетам обе укладки примерно равны по энергии. Поскольку эксперимент подтверждает в этом случае послойную укладку, то целесообразно использовать квантовохимические расчеты и при выборе возможной укладки ПАИ. Ниже квантовохимический расчет выполняется по схеме, используемой в работах [6–8] с усовершенствованной в работе [8] параметризацией.

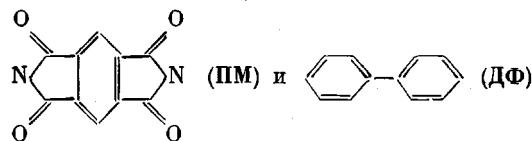
В работе [7] показано, что взаимодействие фрагментов из соседних слоев вносит существенный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия. Здесь предложена схема систематического учета влияния взаимодействий удаленных остатков на рассчитываемые характеристики кристаллической решетки. Методика расчета апробирована на ПМБ, который является удобной моделью.

В квантовохимическом расчете энергия взаимодействия $E_{\text{вз}}^{\text{кх}}$, как и в работе [7], представлялась суммой отдельных вкладов. Приближения, используемые в расчете $E_{\text{вз}}^{\text{кх}}$, подробно описаны в работе [8]; в настоящей работе использовалась параметризация, обозначенная там как C_s (0,825). Расчеты показали, что во взаимо-

действии с фрагментами, находящимися за пределами первого порядка окружения (см. ниже), существен только дисперсионный вклад $E_{\text{дисп}}$. Вклад $E_{\text{дисп}}^{n \rightarrow 0}$ от взаимодействия с фрагментами, находящимися за пределами окружения n -го порядка, оценили, используя модель непрерывного континуума из работы [9].

Расчет энергии кристаллической решетки выполнен также в атом-атомном приближении. Энергии отталкивания и притяжения вычисляли по схеме $\exp - b$ с параметрами Китайгородского [10]. Электростатическая составляющая аппроксимировалась взаимодействием эмпирических точечных атомных диполей из работы [11], которое удовлетворительно воспроизводит дипольные и квадрупольные моменты молекул. Дизэлектрическая постоянная в обоих расчетах полагалась равной 3,5.

Вопрос о влиянии взаимодействия удаленных фрагментов исследовался на примере ПМБ, содержащем в мономерном звене диангидридный и диаминный остатки



По данным рентгеноструктурного анализа [1], кристаллические области ПМБ обладают ромбической ячейкой, изображенной на рис. 1. В ячейке располагаются два мономерных звена так, что через сечение ab проходят две полимерные цепи. Цепи ПМБ занимают частное положение, в результате которого центры фрагментов ПМ имеют координаты $x=y=z=0$ (0; 0; 0) и $x=y=1/2$; $z=0$ (1/2; 1/2; 0). Второй фрагмент мономерного звена, ДФ, также обладает центром симметрии на середине связи С–С, соединяющей фениленовые циклы. Эти центры для 1-й и 2-й цепочки расположены соответственно в положениях (0; 0; 1/2) и (1/2; 1/2; 1/2) ячейки. Фрагменты ПМ и ДФ образуют два плотно упакованных слоя ПМ – ПМ. ДФ – ДФ. Такую взаимную упаковку цепей называем послойной. Для цепей ПМ теоретически возможна и смешанная упаковка цепей благодаря геометрической изомерности ПМ и ДФ. В этом случае координаты центров ПМ в ячейке (0; 0; 0) и (1/2; 1/2; 1/2), а ДФ (0; 0; 1/2) и (1/2; 1/2; 0), вследствие чего возникает смешанный слой ПМ – ДФ.

Относительное влияние взаимодействий между фрагментами различной степени удаленности можно оценить, если отнести к окружению n -го порядка относительно фрагмента, расположенного в начале координат (0; 0; 0), те фрагменты, для которых $n \leq |x| + |y| + |z| \leq n+1/2$. Тогда выражение для энергии взаимодействия 1-го порядка в расчете на мономерное звено ПМБ имеет вид:

$$V = V_{\text{ПМ}}\{(0, 1, 0) + 2(1/2, 1/2, 0)\} + V_{\text{ДФ}}\{(0, 1, 0) + 2(1/2, 1/2, 0)\} + V_{\text{ПМ}}(1, 0, 0) + \\ + V_{\text{ДФ}}(1, 0, 0) + 2V_{\text{ДФПМ}}\{2(0, 1/2, 1) + (1, 0, 1/2) + (-1, 0, 1/2) + \\ + 2(1/2, 1/2, 1/2) + 2(-1/2, 1/2, 1/2)\}, \quad (1)$$

где $V_{\text{ПМ}}(0, 1, 0)$ (или $V_{\text{ДФ}}(0, 1, 0)$) описывает энергию взаимодействия двух фрагментов ПМ (или ДФ), один из которых находится в начале координат, а другой имеет координаты (0, 1, 0); $V_{\text{ДФПМ}}$ описывает взаимодействие фрагментов ДФ(0, 0, 0) и ПМ(x, y, z). Приближение ближайших соседей, использовавшееся в работах [1, 3, 4], включает только два первых слагаемых. Выражение (1) получено для полимеров, мономерное звено которых естественным образом разделяется на два фрагмента, и легко обобщается на более сложные случаи.

Перейдем к результатам, полученным для ПМБ. Равновесные параметры ячейки a, b, φ (рис. 1) в послойной укладке определялись в приближении ближайших соседей. При экспериментальных a и b минимуму энергии решетки отвечают углы $\varphi_{\text{ПМ}}=56,5^\circ$ и $\varphi_{\text{ДФ}}=57,5^\circ$ (табл. 1). Оптимизация размеров ячейки при этих значениях углов $\varphi_{\text{ПМ}}$ и $\varphi_{\text{ДФ}}$ приводит в приближении ближайших соседей (для параметризации C_s (0,825)) к значению параметра b , совпадающему с экспериментальным, и к величине a , превышающей экспериментальное значение на 0,02 нм (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены значения a, b и φ , полученные с параметризацией, обозначенной в работе [8] как S_l (1), совпадающей с применявшейся ранее [7] для расчета ПМБ. Изменение энергии решетки в расчете на мономерное звено составляет менее 3 кДж/моль при переходе от экспериментальных значений a, b к оптимизированным. Поэтому расчет энергий послойной и смешанной укладок производится в дальнейшем для экспериментальных a и b .

Расчет равновесных величин φ в слоях ПМ и ДФ выявил большую крутизну поверхности потенциальной энергии в окрестности минимума в слое ПМ, нежели в слое ДФ, что приводит к относительно большей свободе крутильных колебаний циклов в слое ДФ (рис. 2). Так как равновесные углы $\varphi_{\text{ПМ}}$ и $\varphi_{\text{ДФ}}$ и в послойной, и в смешанной решетках лежат в пределах $56,5-59^\circ$, то при расчете энергий послойной и смешанной укладок полагали все углы $\varphi=58^\circ$, что позволило не учитывать торсионный вклад от взаимных поворотов ПМ и ДФ.

В табл. 2 приведены значения энергии послойной и смешанной решеток в расчете на мономерное звено, вычисленные квантовохимически и в атом-атомном приближении. В квантовохимическом расчете учитывались окружения вплоть до 4-го, а в атом-атомном – до 9-го порядка. Квантовохимический результат содержит также

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные параметры ячейки ПМБ

Параметр ячейки	Значение параметра		
	расчет		эксперимент
	Cs (0,825)	Sl (1)	
a, нм	0,878	0,850	0,858±0,005
b, нм	0,550	0,524	0,548±0,005
φ, град	56,5	55	50–60

Таблица 2

Энергии послойной, $E^{\text{п}}$, и смешанной, $E^{\text{с}}$ укладок ПМБ и их разность, ΔE , рассчитанные для разных порядков окружения (в кДж/моль)

Порядок окружения	$E^{\text{п}}$	$E^{\text{с}}$	ΔE	$E^{\text{п}}$	$E^{\text{с}}$	ΔE
	квантовохимический расчет			атом-атомный расчет		
BC *	-135,6 (-145,6)	-111,8 (-109,8)	-23,8 (-35,8)	-111,3 (-133,4)	-106,1 (-132,9)	-5,2 (-0,5)
Σ_1 **	-182,4	-166,7	-15,7 (-17,9)	-143,7	-145,5	1,9
Σ_2	-195,6	-178,5	-17,1	-153,1	-153,8	0,7
Σ_4	-198,8	-181,6	-17,2	-155,3	-156,0	0,7
Σ_9	-	-	-	-155,8	-156,5	0,7
Σ_{∞} ***	-199,5	-182,3	-17,2	-	-	-

* Приближение ближайших соседей.

** Сумма Σ_n содержит вклады в энергию от взаимодействий вплоть до окружений n -го порядка.

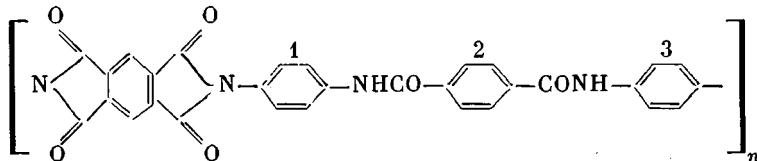
*** $\Sigma_{\infty} = \Sigma_4 + E^{\text{б}} \xrightarrow{\text{дисп.}}$.

Примечание. Значения энергий, приведенные в скобках, получены в работе [7].

дисперсионный вклад $E^{\text{б}} \xrightarrow{\text{дисп.}}$, учитывающий взаимодействие с мономерными звеньями, находящимися за пределами окружения 4-го порядка.

Обратимся сначала к результатам квантовохимического расчета. Энергия послойной решетки, включая порядки окружения вплоть до 4-го, равна -198,8 кДж/моль. Полная энергия, равная $E^{\text{п}} + E^{\text{б}} \xrightarrow{\text{дисп.}}$, составляет -199,5 кДж/моль. Вклады в энергию от взаимодействий только 1-го и 2-го порядков отличаются от полной энергии на 10% и 2% соответственно. Согласно квантовохимическому расчету (табл. 2) послойная решетка выгоднее смешанной, причем учет окружения 1-го порядка дает ~90% всей разницы энергии.

Апробированный на расчете ПМБ метод применили к расчету межмолекулярной укладки полимера более сложного строения – ПАИ. Его мономерное звено имеет следующую химическую структуру:



Для ПАИ предполагается возможность смешанной укладки, где в одном слое находятся фрагменты ПМ и ДА, где ДА: $\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}$. Независимо от того, реализуется в кристаллической области ПАИ послойная или смешанная укладка, 1-й и 3-й фениленовые циклы образуют совершенно идентичные фениленовые прослойки, а жесткие фрагменты ПМ и ДА соизмеримы по величине. Здесь целью расчета является сравнение энергий послойной и смешанной укладок, поэтому вклад в энергию от фениленовых прослоек не учитывался. Структурные параметры фрагмента ПМ те же, что в расчете ПМБ [1], фрагмент ДА был принят плоским [5], значения длин связей и валентных углов полагались стандартными. Кристаллическая ячейка ПАИ ромбическая, содержит в каждой ячейке, как и в случае ПМБ, по два фрагмента с координатами (0; 0; 0) и (1/2; 1/2; 0). Размеры ячейки приняты в соответствии с рентгеноструктурными данными [3] равными $a=0,864$; $b=0,518$; $c=2,54$ нм. Хотя макромолекула ПАИ жесткая, как и ПМБ, она не является

Рис. 2. Зависимости энергии слоев ПМ (1) и ДА (2) от угла φ , вычисленные в приближении ближайших соседей

Рис. 3. Сечения *ac* и *ab* послойной укладки ПАИ. Показаны две возможные взаимные ориентации (-) и (+) цепей 2 и 2' относительно 1. В смешанной укладке в слое, перпендикулярном оси макромолекулы, находятся фрагменты ПМ в ДА

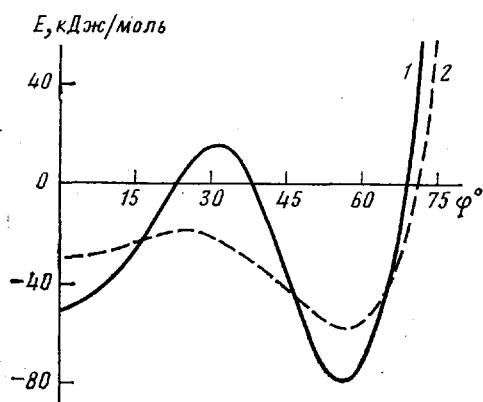


Рис. 2

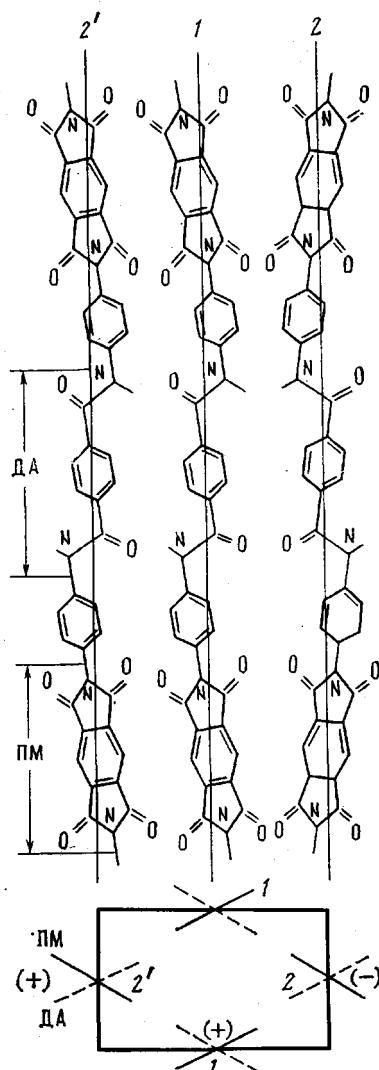


Рис. 3

ся полностью вытянутой, что связано с геометрическими особенностями ДА. Оси симметрии ПМ и ДА не совпадают с кристаллографической осью *c*, а составляют с ней углы 5 и 13° соответственно. Это приводит к тому, что и в послойной, и в смешанной укладках возможны две различные ориентации фрагмента (1/2; 1/2; 0) относительно фрагмента (0; 0; 0), которые обозначили (+) и (-) (рис. 3). Расчет послойной и смешанной укладок выполнен для обеих возможных ориентаций. Как следует из данных расчета ПМБ, для корректной оценки разницы энергий послойной и смешанной укладок желателен учет окружения 1-го порядка, который включает взаимодействия фрагментов из соседних слоев. Однако в ПАИ слои, содержащие фрагменты ПМ и ДА, разделены слоями фениленовых циклов и поэтому гораздо более удалены друг от друга, чем в случае ПМБ. Оценки показали, что взаимодействие ПМ и ДА из соседних слоев имеет небольшое значение, и в данном случае можно ограничиться результатами, полученными в приближении ближайших соседей. Вариация угла φ при фиксированных экспериментальных *a* и *b* показала, что область минимума находится в пределах 55–58° и в послойной, и в смешанной решетках при обеих ориентациях (+) и (-) и совпадает с углами φ в ПМБ.

В табл. 3 приведены энергии послойной и смешанной решеток, вычисленные для углов $\varphi=55$ и 58° в приближении ближайших соседей. Торсионное взаимодействие не учитывалось, что вполне допустимо, если принять, что фениленовые циклы одинаково подстраиваются к слоям, содержащим ПМ и ДА в обеих укладках. Анализ данных табл. 3 показывает, что за исключением «неудобного» варианта одной из ориентаций смешанной укладки (+), когда цепи наталкиваются друг на друга, все варианты упаковки примерно равнозначны энергетически. Расчет не выявил преимущества ни послойной, ни смешанной укладок. Рентгеноструктурный анализ [3] свидетельствует скорее в пользу смешанной. Очевидно, что в этом случае имеем дело с ярко выраженной мезофазной структурой, в которой строго

Таблица 3

Значения энергии (в кДж/моль) послойной, $E^{\text{П}}$, и смешанной, $E^{\text{с}}$, укладок ПАИ в решетке для двух ориентаций цепей и двух величин ϕ

ϕ , град	$E^{\text{П}}$		$E^{\text{с}}$	
	+	-	+	-
55	-125,6	-123,5	-102,8	-130,7
	-95,9	-92,3	-81,7	-97,5
58	-133,8	-133,0	-118,2	-133,7
	-98,4	-97,8	-89,7	-99,0

Примечание. Данные в числителе получены квантовохимическим методом, в знаменателе — в атом-атомном приближении.

соблюдены осевая ориентация и размещение цепей в узлах кристаллической ячейки, азимутальный же порядок фрагментов в слое может быть заметно нарушен. Взаимодействие между слоями более выгодно в смешанной укладке, но всего на 2–3 кДж/моль, что существенно меньше, чем в ПМБ, где эта величина составляет 18 кДж/моль.

Таким образом, разработанная процедура расчета, учитывающая далекие взаимодействия между фрагментами, оказалась эффективной при анализе как взаимной ориентации соседних фрагментов, так и вида укладки (послойной или смешанной) жесткокепчных ПМБ и ПАИ. Оказалось, что неоднозначность выводов о структуре ПАИ обусловлена возможностью нарушения азимутального порядка в слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
2. Лукашева Н. В., Милевская И. С., Ельяшевич А. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2211.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
4. Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Лукашева Н. В. Журн. структур. химии, 1981, т. 22, № 3, с. 42.
5. Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1390.
6. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2706.
7. Зубков В. А., Милевская И. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 279.
8. Zubkov V. A. Theor. Chim. Acta, 1984, v. 66, № 6, p. 295.
9. Banerjee K., Salem L. Molec. Phys., 1966, p. 11, № 3, p. 405.
10. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 220.
11. Gierke T. D., Tigelaar H. L., Flygare W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 2, p. 330.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.VII.1984

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF THE STRUCTURE OF RIGID POLY-(4,4'-DIPHENYLENE)PYROMELLITIMIDE AND PONLY-(4,4'-TEREPHTHALOYLDIANILIDE)PYROMELLITIMIDE

Zubkov V. A., Milevskaya I. S., Baklagina Yu. G.

Summary

The scheme of systematic account of far interactions and optimal parametrization of quantum-chemical approximations are proposed for analysis of packing of poly-(4,4'-diphenylene)pyromellitimide chains in the crystalline cell. This procedure is applied to calculation of poly-(4,4'-terephthaloyldianilide)pyromellitimide. In this case the calculation demonstrates advantages nor layered nor mixed packing. This fact permits to assume the essential distortion of azimuthal order in a layer despite of the presence of axial orientation.