

тических данных следует, что реакция гидросилирирования для ОКД аналогична реакциям мономерных непредельных органических соединений с кремнегидридами и имеет первый порядок по катализатору и суммарный второй порядок по исходным реагентам.

Таким образом, изучение полимераналогичных превращений олигобутадиена при гидросилирировании его органоалкокси- и органохлорсиланами показало, что в зависимости от положения двойной связи в олигобутадиене реакционная способность ее сильно изменяется. Самой реакционноспособной является двойная связь в 1,2-фрагменте. Механизм реакции по двойной связи в 1,2-положении, по-видимому, аналогичен реакциям с мономерными соединениями, о чем свидетельствуют кинетические данные. Введение органохлор- и органоалкоксилильных групп не создает существенных стерических препятствий для винильных групп, так как константы скорости сохраняют постоянную величину до глубоких степеней конверсии. Уменьшение реакционной способности двойных связей для 1,4-*цис* и 1,4-*транс*-изоиньев, видимо, обусловлено значительным возрастанием стерических препятствий для реакции по сравнению с двойной связью в 1,2-положении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.
2. Жданов А. А., Левин В. Ю., Слонимский Г. А., Квачев Ю. П., Гриценко О. Г., Делазари Н. В., Черняевская Н. А., Михлин В. Э., Оболонкова Е. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1030.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
15.VIII.1984

УДК 541.64:543.422

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЕЙ РАЗВЕТВЛЯЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Губанов А. И.

В работе [1] подробно изложена сетчатая модель сложных молекул, а в работах [1, 2] она с успехом применена к исследованию электронного спектра сложной системы конечного заданного числа атомов. В настоящей статье решается другая задача — рассмотрено разветвление полимерных цепей, а именно, система трех ветвей произвольной длины, состыкованных в одной точке. Расчет здесь можно провести проще, чем в работах [1, 2].

Основные уравнения, описывающие поведение электронов в нашей системе [1]:

Уравнение Шредингера

$$\hat{H}\varphi_i(x_i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_i^2} + V_i(x_i) \right] \varphi_i(x_i) = E_i \varphi_i(x_i) \quad (1)$$

Условия в узле

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0) = \varphi_3(0), \quad \sum_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_j} \Big|_{x_j=0} = 0 \quad (2)$$

Условия на концах ветвей

$$\varphi_j(l_j) = 0 \quad (3)$$

Здесь j — номер ветви, $j=1, 2, 3$; x_i — откладывается вдоль ветви от узла,

l_j — длина ветви, $V_j(x_j)$ — потенциал вдоль j -й ветви, φ_j — значение волновой функции на j -й ветви; остальные обозначения стандартные.

Как и в работе [1], начнем с простейшего случая, когда стыкуются одинаковые полимеры и $V=\text{const}$ во всей системе; можно положить $K=0$, тогда решение уравнения (1) запишем в виде

$$\varphi_{jn}(x_j) = a_{jn} \cos k_n x_j + b_{jn} \sin k_n x_j \quad (4)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2. \quad (5)$$

Подстановка соотношения (4) в уравнения (2), (3) дает систему однородных уравнений относительно 6 неизвестных a_{jn} и b_{jn} . Секулярное уравнение этой системы

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_n & k_n & k_n \\ \cos k_n l_1 & 0 & 0 & \sin k_n l_1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos k_n l_2 & 0 & 0 & \sin k_n l_2 & 0 \\ 0 & 0 & \cos k_n l_3 & 0 & 0 & \sin k_n l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

легко приводится к виду

$$F(k_n) = \tan k_n l_1 \tan k_n l_2 + \tan k_n l_1 \tan k_n l_3 + \tan k_n l_2 \tan k_n l_3 = 0 \quad (7)$$

Это уравнение в частных случаях решается аналитически. Для иллюстрации общего характера спектра электронов рассмотрим следующие частные случаи

$$1 \quad l_1 = l_2 = l_3; \quad k_{n1,2} = \frac{\pi n}{l_1}, \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (8)$$

В остальных случаях используем известные формулы для тангенса двойного и тройного углов

$$2 \quad l_2 = l_3 = 2l_1; \quad k_{n1,2} = \frac{\pi n}{l_1}; \quad k_{n3,4} = \frac{1}{l_1}(\pi n \pm \operatorname{arctg} \sqrt{2}) \quad (9)$$

$$3 \quad l_2 = l_3 = 3l_1; \quad k_{n1,2} = \frac{\pi n}{l_1}; \quad k_{n3,4} = \frac{1}{l_1}(\pi n \pm \operatorname{arctg} \sqrt{3}) \quad (10)$$

$$k_{n5,6} = \frac{1}{l_1} \left(\pi n \pm \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{5}{7}} \right)$$

$$4 \quad l_2 = 2l_1; \quad l_3 = 3l_1; \quad k_{n1,2} = \frac{\pi n}{l_1}; \quad (11)$$

$$k_{n3,4,5,6} = \frac{1}{l_1}(\pi n \pm \operatorname{arctg} \sqrt{6 \pm 5})$$

Общий вид решения

$$k_n = \frac{1}{l_1}(\pi n \pm \delta_n); \quad 0 \leq \delta < \frac{\pi}{2} \quad (12)$$

В общем случае уравнение (7) следует решать численно — задавать n и определять все значения δ_n . Необходимо заметить, что значения отдельных k_n представляют интерес только при сравнительно коротких ветвях. Когда ветви содержат большое число атомов, спектр сливаются в квазинепрерывную зону и нужно знать лишь число корней в заданном интервале k_n , а наибольшее практическое значение имеет ширина зоны, занятой электронами. Пусть d — постоянная цепочек, g — число электронов, приходя-

дящееся на период цепочки, v — среднее число корней уравнения (7) в интервале $l_1 k_n$, равном π (в наших частных случаях $v=2, 4$ или 6). n_F — значение n , соответствующее верху заполненной зоны. Тогда при больших l_1/d имеем

$$n_F v = \frac{g}{2d} \sum_j l_j,$$

откуда k_n , соответствующий верху заполненной зоны

$$k_F \approx \pi n_F = \frac{\pi g}{2dv} \left(1 + \frac{l_2}{l_1} + \frac{l_3}{l_1} \right) \quad (13)$$

и, согласно выражению (5), ширина заполненной зоны

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m} \frac{\pi^2 g^2}{v^2 d^2} \left(1 + \frac{l_2}{l_1} + \frac{l_3}{l_1} \right) \quad (14)$$

В случае разных ветвей при $V_j = \text{const}$ вдоль каждой из ветвей действует свой постоянный потенциал V_j . Если $E_n > V_j$, то этот случай аналогичен предыдущему, но вместо k_n везде фигурируют

$$k_{nj} = \frac{\sqrt{2m}}{h} \sqrt{E_n - V_j} \quad (15)$$

Снова приходим к уравнению типа (6), но вместо выражения (7) получим (в дальнейшем опускаем индекс n)

$$F(E) = k_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 \operatorname{tg} k_3 l_3 + k_2 \operatorname{tg} k_1 l_1 \operatorname{tg} k_3 l_3 + k_3 \operatorname{tg} k_1 l_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 = 0 \quad (16)$$

Уравнения (15) и (16) следует решать совместно численно, задавая E , но при длинных ветвях достаточно определить число перемен знака $F(E)$; обозначим его N . Ширина заполненной зоны E_F определяется из условия, что число перемен знака в интервале от V_M до $V_M + E_F$ равно

$$N = \frac{g}{d} \sum_j l_j \quad (17)$$

Здесь V_M — наибольший из V_j .

Представляет интерес случай, когда для одной или двух ветвей $E_n < V_j$; на этих ветвях распространяются затухающие волны. Допустим, что

$$V_1 < E < V_{2,3}, \quad (18)$$

тогда ϕ_1 описывается выражением (4), а

$$\phi_{2,3} = a_{2,3} e^{-\kappa_{2,3} x_{2,3}}, \quad (19)$$

где

$$x_{2,3} = \frac{\sqrt{2m}}{h} \sqrt{V_{2,3} - E} \quad (20)$$

При достаточно длинных ветвях члены $e^{+\kappa x}$ можно отбросить из условия нормировки. Условие (3) нужно удовлетворить только для ϕ_1 , так что выражения (2) и (3) дают систему четырех однородных уравнений, симпллярное уравнение которой

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -\kappa_2 & -\kappa_3 & k_1 \\ 1 & 0 & 0 & \operatorname{tg} k_1 l_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

приводится к виду

$$F_2(E) = k_1 + (\kappa_2 + \kappa_3) \operatorname{tg} k_1 l_1 = 0 \quad (22)$$

Аналогично, если $V_{1,2} < E < V_3$, затухающая волна будет только в ветви 3, получим систему пяти однородных уравнений, ее секулярное уравнение приведется к виду

$$F_1(E) = k_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 + k_2 \operatorname{tg} k_1 l_1 + \kappa_3 \operatorname{tg} k_1 l_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 = 0 \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) следует решать численно совместно с выражениями (15) и (20).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruedenberg K., Scherr C. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1565.
2. Scherr C. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1582.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XI.1984

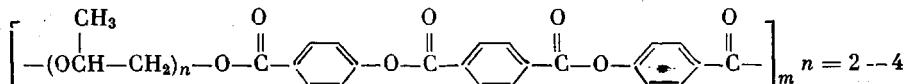
УДК 541.64:539.2

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-ОЛИГООКСИПРОИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ- *bis*-4-ОКСИБЕНЗОАТОВ

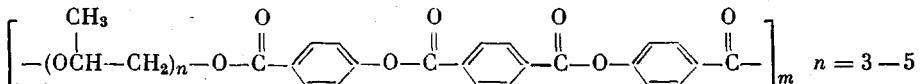
*Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н.,
Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е.*

Ранее в работе [1] были представлены результаты исследования мезоморфных свойств терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов) с метиленовыми и оксиэтиленовыми гибкими связями в основной цепи.

В настоящей работе продолжено исследование терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов). В качестве гибких связей использовали оксипропиленовые группы. Исследование проводили на термотропных поли-(олигооксипропилен-200) терефталоил-*bis*-(4-оксибензоате) (I)



и поли-(олигооксипропилен-250) терефталоил-*bis*-(4-оксибензоате) (II)



Синтез этих полимеров описан в работе [2]. Некоторые предварительные данные по исследованию полимера I представлены в работе [3]. Молекулярные массы полимеров, измеренные методом светорассеяния, равны $M_w = 20 \cdot 10^3$ (полимер I) и $M_w = 28 \cdot 10^3$ (полимер II), степени полимеризации $m = 35$ (полимер I) и $m = 45$ (полимер II). Характеристические вязкости $[\eta]$, определенные в хлороформе, 0,3 и 0,4 дL/g для полимеров I и II соответственно. Температуры размягчения T_g и перехода в изотропное состояние T_i , измеренные по прохождению света через скрещенные никели, примерно одинаковы для полимеров I и II и равны $T_g = 90$ и $T_i = 200 \dots 210^\circ$, т. е. они ниже температур плавления и перехода в изотропное состояние терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов) с метиленовыми и оксиэтиленовыми гибкими связями.

Исследование проводили на неориентированных и ориентированных образцах. Ориентацию осуществляли путем вытягивания волокон из ЖК-расплава. При охлаждении расплавов эти полимеры сохраняют структуру ЖК-состояния, что дает возможность проводить исследования в твердой фазе. Однако для исследования конформационных свойств они неудобны, поскольку из-за различного числа оксипропиленовых групп повторяющиеся участки цепи имеют разные длины для полностью вытянутых