

важную роль в формировании в пленках хороших прочностных и модульных характеристик.

Таким образом, можно считать доказанным методами динамического двойного лучепреломления и рентгеноструктурного анализа, что при термической имидизации блок-сополипримеллитамидокислот на основе АФП и ДАДФЭ не только сохраняется микроблочность полимерной цепи, но и практически не изменяется размер блоков.

Авторы благодарят В. В. Кудрявцева за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

1. Смирнова В. Е., Гармонова Т. И., Баклагина Ю. Г., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Мелешко Т. А., Склизкова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1954.
2. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. М., Коршак В. В., Урман Я. Г., Райниш Г., Рафлер Т. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. S. 2.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беденский Б. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 287.
4. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кривобоков В. В., Склизкова В. П., Кожурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
5. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богорад Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
6. Цветков В. Н. Жесткокепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 281, 198, 228.
7. Гармонова Т. И., Артемьевна В. Н., Некрасова Е. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 958.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
05.05.91

Институт органической химии  
СО АН СССР, Новосибирск

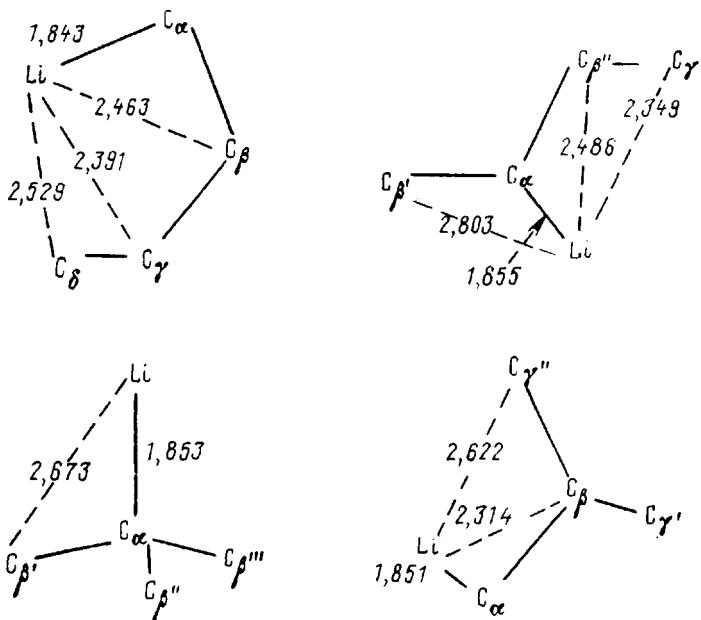
УДК 541.64:547.213.4

© 1992 г. А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНИЦИATOROV C<sub>n</sub>H<sub>5</sub>Li, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ СТРУКТУРОЙ БУТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Методом МПДП охарактеризованы пространственная и электронная структуры *n*-, *втор*-, *трет*- и изобутиллития. Полученные результаты обсуждены с точки зрения зависимости относительной активности мономерных форм этих инициаторов от структуры бутильной группы.

Квантово-химическое изучение бутиллитиевых инициаторов ограничивается работой [1], выполненной в приближении метода ППДП/2. Ее целью был поиск корреляции между экспериментальными данными, отражающими инициирующую активность *n*-, *втор*-, *трет*- и изобутиллития (I, II, III и IV соответственно) и распределением электронной плотности в этих соединениях. Ряды активности, отвечающие результатам, полученным тем и другим путем, не оказались тождественными, по-видимому, по двум причинам. Одна из них — зависимость активности реальных инициаторов (RLi)<sub>n</sub> от их способности к диссоциации на мономерные формы, которая определяется структурой заместителя R. Вторая — недостаточная строгость метода ППДП/2. Для выяснения роли последнего обстоятель-



Оптимизированная геометрия изомеров бутиллития (атомы Н не показаны). Межатомные расстояния приведены в Å

ства мы привлекли в настоящей работе для исследования тех же объектов более корректный метод МПДП [2].

Все расчеты были выполнены на ЭВМ ЕС-1066 с использованием пакета квантово-химических программ АМРАС. Электронную структуру инициаторов I–IV рассчитывали при полностью оптимизированной геометрии, которая приведена на рисунке. Заряды на атомах  $q$ , порядки связей С–Ли  $P$ , значения энергии взаимодействия атома Li с С-атомами  $E$ , полученные путем выделения соответствующих двухцентровых вкладов в полную энергию молекулы, а также теплоты образования  $\Delta H$ , изученных объектов приведены в табл. 1 и 2.

Для суждения об относительной активности мономерных форм изученных инициаторов наиболее важными представляются электронные характеристики атома  $C_\alpha$ . Максимальная активность должна ожидаться у соединения с наибольшим значением  $q_{C_\alpha}$  при минимальных значениях  $P_{Li-C_\alpha}$  и  $E_{Li-C_\alpha}$ . Кроме того, одним из факторов, определяющих относительную активность инициатора, является электронодефицитность противоиона, которую кроме параметра  $q_{Li}$  (табл. 1) отражает реализованная валентность лития, т. е. сумма порядков его связей со всеми атомами заместителя  $C_4H_9$ : 1,1126 (I), 7,0717 (IV), 0,9914 (II), 0,7977 (III). Активность инициатора должна возрастать с уменьшением этого значения и с увеличением  $q_{Li}$ .

Как следует из всех полученных данных, ряд увеличения активности инициатора, к которому приводит сравнение величин  $q_{C_\alpha}$ , имеет вид

$$IV < I < II < III, \quad (1)$$

тогда как все остальные электронные характеристики отвечают последовательности

$$I < IV < II < III \quad (2)$$

Таблица I

Заряды на атомах  $q$  и порядки связей  $P$  в соединениях  $C_4H_9Li$ 

Соеди- нение	Значение заряда $q$					Величина $P$			
	Li	$c_\alpha$	$c_\beta$	$c_\gamma$	$c_\delta$	$Li-C_\alpha$	$Li-C_\beta$	$Li-C_\gamma$	$Li-C_\delta$
I	0,3255	-0,3682	0,0503	-0,0293	0,0460	0,7356	0,0569	0,0859	0,956
II	0,4051	-0,4626	0,1273( $\beta'$ ) 0,0602( $\beta'$ )	0,0256	-	0,6709	0,0352( $\beta'$ ) 0,0505( $\beta''$ )	0,1183	-
III	0,5277	-0,5725	0,1477( $\beta'$ ) 0,1476( $\beta''$ ) 0,1477( $\beta'''$ )	-	-	0,5964	0,0476( $\beta'$ ) 0,0474( $\beta''$ ) 0,0478( $\beta'''$ )	-	-
IV	0,3491	-0,3421	-0,0429	0,0596( $\gamma'$ ) 0,0593( $\gamma''$ )	-	0,7279	0,0666	0,0719( $\gamma'$ ) 0,0725( $\gamma''$ )	

Таблица 2

Энергии  $E$  взаимодействия атомов С и Li в соединениях I–IV и теплоты образования  $\Delta H_f$  этих соединений

Соединение	Величина $E$ , эВ				$\Delta H_f$ , кДж/моль
	Li—C <sub>α</sub>	Li—C <sub>β</sub>	Li—C <sub>γ</sub>	Li—C <sub>δ</sub>	
I	-9,746	-0,983	-1,733	-1,750	-118,29
II	-9,350	-0,477(β') -0,887(β'')	-2,138	-	-121,64
III	-9,114	-0,636(β') -0,632(β'') -0,640(β'')	-	-	-105,34
IV	-9,621	-1,307	-1,270(γ') -1,281(γ'')	-	-93,89

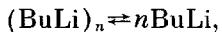
Менее показательны с обсуждаемой точки зрения значения  $\Delta H_f$ , согласно которым наибольшей и наименьшей стабильностью отличаются соединения II и IV соответственно. Уместно, однако, заметить, что нередкое понимание стабильности и реакционной способности как противоположных характеристик молекул лишено строгости, поскольку  $\Delta H_f$  является тепловым эффектом, т. е. термодинамической характеристикой распада молекулы на так называемые «свободные тела» (H<sub>2</sub>, C, Li) [2]. Эта характеристика может не коррелировать с термодинамическими, а тем более с кинетическими характеристиками других реакций данной молекулы.

Экспериментальные данные, полученные при полимеризации изопрена [3], приводят к последовательности для инициирующей активности обсуждаемых соединений

$$\text{I} < \text{IV} < \text{III} < \text{II} \quad (3)$$

Неполное совпадение последовательностей (1), (2) и (3) можно объяснить проявлением стерических затруднений при взаимодействии инициатора с мономером, роль которых особенно велика в случае *трет*-бутиллития<sup>1)</sup>.

Итог настоящей работы позволяет констатировать, что реакционная способность реальных бутиллитиевых инициаторов зависит не только от положения равновесия



но и от электронного строения и геометрии их мономерных форм. Упомянем также, что изложенные выше данные качественно согласуются с результатами работы [1], хотя количественные различия в значениях параметров электронной структуры инициаторов I–IV значительны.

#### Список литературы

1. Erussalimsky B. L., Smirnova N. V., Dmitrieva N. S., Sgonnik V. N. // Acta Polymerica. 1980. B. 31. № 6. S. 357.
2. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
3. Hsieh H. L. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 163.

<sup>1)</sup> Согласно работе [3], в случае полимеризации стирола инициатор III менее активен, чем I. Позднее была установлена ошибочность этого заключения [4]; см. также [5].

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИ СЩИТОМ НАБУХШЕМ ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ

Теоретически исследовано влияние концентрации химической сетки на фазовое равновесие и коллапс равновесно-набухшего полимерного геля. С увеличением густоты химической сетки температура фазового перехода возрастает, а сам он становится выраженным в меньшей степени. При высокой концентрации химических сшивок коллапс исчезает совсем. Кроме того, обнаружено, что увеличение деформации приводит к росту степени набухания геля, и при некоторой критической деформации происходит деколлапс геля. Величина деколлапса с увеличением деформации растет. Если густота химической сетки настолько велика, что деколлапс в недеформированном состоянии не происходит, увеличение деформации может способствовать его появлению.

Фазовое равновесие в химически сшитых полимерных гелях имеет ряд существенных особенностей по сравнению с равновесием в несшитых полимерах. Это позволяет выделить данные системы в особый класс полимерных гелей [1]. Исследование фазового расслоения в таких системах постоянно привлекает внимание многих авторов, так как имеет важное теоретическое и практическое значение. В частности, явление микросинерезиса, в форме которого может происходить разделение на фазы в химически сшитых гелях, лежит в основе получения пористых полимерных материалов. Причем одним из факторов, влияющих на гетерогенность образующихся структур, является густота химической сетки. В последнее время интерес к ним возрос в связи с открытием Танакой коллапса ПАА-сеток, набухающих в смеси ацетона и воды [2]. Им было обнаружено, что размер коллапса и температура, при которой он происходит, также зависят от густоты химической сшивки.

Вместе с тем детальный теоретический анализ влияния химического сшивания на фазовое равновесие в набухшем полимерном геле не проводился. Цель настоящей работы — исследование на теоретической модели влияния концентрации химической сетки на фазовое равновесие и коллапс равновесно-набухшего полимерного геля.

Ранее было получено выражение для равновесного распределения состояния в набухшей полимерной сетке, содержащей межмолекулярные связи различной энергии [3]. Это распределение было получено в предположении, что набухший образец характеризуется заданной степенью деформации  $\lambda$ . Вместе с тем как впервые отметил Флори [4], экспериментальной ситуации соответствует в большинстве случаев набухание при постоянной абсолютной длине образца. Поэтому имеет смысл привести распределение к виду, отвечающему заданной абсолютной длине.

Пусть  $L_0$  — длина ненабухшего недеформированного образца;  $L$  — длина набухшего деформированного вдоль оси  $x$  образца, тогда  $\lambda_x = L/L_0$ . Подставив  $\lambda = \lambda_x v_2^{-1/3}$  в уравнение для энтропии набухшего деформированного