

УДК 541.64:537.2:535.3

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[1-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1-ПРОПИНА] В РАСТВОРАХ¹

© 1999 г. Е. И. Рюмцев*, Н. П. Евлампиева*, И. Н. Штеникова**,
В. С. Хотимский***, Е. Г. Литвинова***, Н. А. Платэ***

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.06.98 г.
Принята в печать 27.12.98 г.

Исследовано двойное лучепреломление, индуцированное синусоидальным электрическим полем (эффект Керра), в разбавленных растворах фракций дизамещенного полиацетилена – поли[1-(триметилсилил)-1-пропина]. Показано, что ориентация макромолекул под действием поля носит крупномасштабный характер. В гауссовой области длин цепей обнаружена молекулярно-massовая зависимость удельной постоянной Керра, не предсказываемая современными теориями электрооптических свойств полимеров. В качестве возможных причин этого экспериментально установленного факта в работе рассматриваются особенности дипольной структуры и влияние стереорегулярности цепи полимера.

Полимеры 1,2-дизамещенных ацетиленов, содержащие в основной цепи регулярно чередующиеся простые и двойные углерод-углеродные связи, обладают рядом специфических физических свойств, обусловленных особенностями их химического строения.

Недавно представитель этого ряда полимеров, поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) формулы $-[-C(CH_3)=C(Si(CH_3)_3)]_n-$, представляющий собой дизамещенный полиацетилен с метильными и триметилсилильными боковыми группами, был исследован гидродинамическими (поступательная диффузия и вискозиметрия) методами [1] и методом двойного лучепреломления ДЛП в механическом поле потока [2] в гептане и в толуоле. Было показано, что макромолекула ПТМСП обладает повышенной равновесной жесткостью (оценка длины статистического сегмента Куна составила 90×10^{-8} см) и значительной сегмент-

ной оптической анизотропией при невысокой оптической поляризуемости мономерной единицы цепи.

В настоящей работе исследовали вынужденное двойное лучепреломление ПТМСП в растворах под действием внешнего электрического поля. Основным методом исследования являлся электрооптический эффект Керра, чувствительный к особенностям внутримолекулярного порядка в полимерных цепях с повышенной равновесной жесткостью [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный образец ПТМСП получали по предложенной ранее методике [4] с использованием в качестве катализаторов пентахлорида тантала в комбинации с *n*-бутиллитием. По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , образец содержал *цис*- и *транс*-звенья в соотношении 40 : 60.

Методом дробного осаждения в системе толуол-этанол из раствора исходного образца получили пять фракций ПТМСП. Молекулярную массу фракций оценивали по величине их характеристической вязкости $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/c$ (η и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33734 и 98-03-33475), программы "Ведущие научные школы" (коды проектов 96-15-97335 и 96-15-97345) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.38).

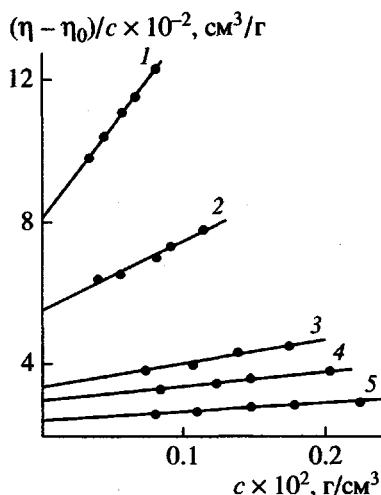


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной вязкости $(\eta - \eta_0)/c$ растворов фракций ПТМСП в толуоле. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно, c – концентрация раствора) в толуоле с использованием известного из работы [1] соотношения Марка–Куна–Хаувиника.

Растворы фракций ПТМСП в толуоле получали при комнатной температуре.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 76 с при 25°C. Рисунок 1 демонстрирует полученные для фракций ПТМСП зависимости удельной вязкости $(\eta - \eta_0)/c$ от концентрации растворов. Величины характеристических вязкостей $[\eta]$, полученные экстраполяцией этих зависимостей к нулевой концентрации, пред-

Молекулярные и электрооптические характеристики фракций ПТМСП в толуоле

Фракция, №	$[\eta]^* \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$M \times 10^{-3}$	$K \times 10^{10}$, $\text{см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$
1	8.05	1040	12.6
2	5.6	734	11.2
3	3.4	454	7.8
4	3.0	404	6.3
5	2.4	325	5.9

* Параметр Хаггинса в среднем составлял 0.56 ± 0.09 .

ставлены в таблице. Там же приведены рассчитанные ММ исследованных фракций ПТМСП.

Эффект Керра растворов ПТМСП в толуоле измеряли при 21°C в синусоидальном электрическом поле на частоте 20 кГц в интервале напряженностей поля $(2-20) \times 10^4 \text{ В}/\text{см}^2$. Использовали компенсационную методику измерения ДЛП, возникающего под действием электрического поля [3]. Источником света служил Не–Не–лазер (длина волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$), компенсатором – тонкая слюдяная пластинка с собственной разностью фаз 0.01 λ ; эффект регистрировали фотоэлектрическим способом. Измерения проводили в стеклянной ячейке с титановыми плоскогармоническими электродами длиной 2 см и зазором между ними 0.05 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе мы будем рассматривать только равновесные электрооптические свойства ПТМСП в растворах, определенные в условиях независимости наблюдаемого эффекта Керра от частоты подаваемого на ячейку электрического поля. При этих условиях в растворах фракций ПТМСП в толуоле наблюдалось положительное по знаку электрическое ДЛП Δn , превосходящее по величине ДЛП растворителя. На рис. 2 приведены зависимости величины Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для двух фракций ПТМСП. В растворах фракций ПТМСП в толуоле не наблюдалось отклонений от закона Керра: все зависимости $\Delta n = f(E^2)$ были линейными.

В качестве электрооптической характеристики исследованных фракций ПТМСП будем рассматривать величину их удельной постоянной Керра K , определяемой как

$$K = \lim_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} [(\Delta n - \Delta n_0)/E^2 c] \quad (1)$$

Здесь $\Delta n - \Delta n_0$ – разность между величиной ДЛП, возникающего под действием поля в растворе полимера концентрации c и в растворителе соответственно, E – величина напряженности электрического поля.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости удельной постоянной Керра фракций ПТМСП, экстраполированные к нулевой концентрации растворов, значения K приведены в таблице.

Следует отметить, что экспериментально определенные величины удельной постоянной Керра K для фракций ПТМСП (таблица) почти на три порядка выше соответствующей характеристики

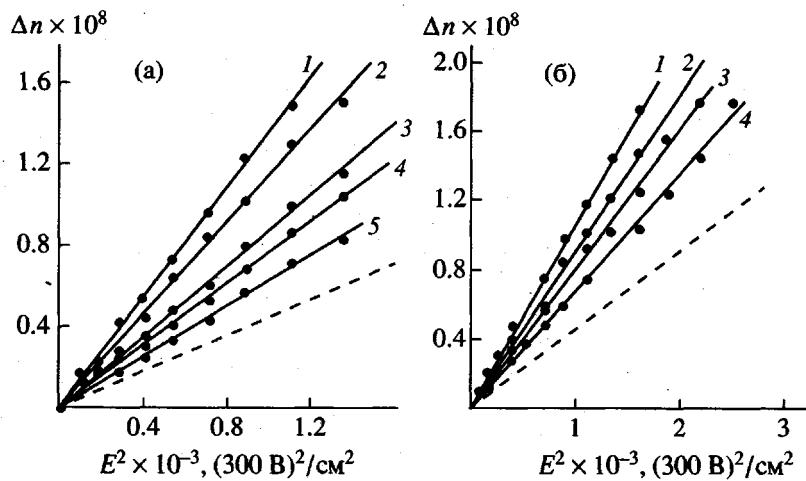


Рис. 2. Зависимости величины ДЛП Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 при различных концентрациях с растворов фракций 1 (а) и 2 (б) ПТМСП в толуоле. а: $c = 0.415$ (1), 0.354 (2), 0.252 (3), 0.204 (4), 0.131×10^{-2} г/см³ (5); б: $c = 0.414$ (1), 0.308 (2), 0.247 (3), 0.147×10^{-2} г/см³ (4); штриховой линией показаны соответствующие зависимости для растворителя.

для наиболее близкого по строению мономерному звену ПТМСП соединения – винилtrimетилсилона $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, для которого известна величина удельной постоянной Керра, определенная в растворе в четыреххлористом углероде, равная 1.44×10^{-12} см⁵/г (300 В)² [5]. Столь значительное отличие величины K свидетельствует о высокой степени ориентационного и полярного порядка в цепи ПТМСП, поскольку для типично гибкоцепных полимеров величина удельной постоянной Керра не отличается от соответствующей характеристики низкомолекулярных аналогов мономерного звена [3].

Важно отметить и факт совпадения знаков ДЛП, индуцированного в растворах ПТМСП электрическим полем и механическим полем потока [2], что указывает на определяющий вклад оптически анизотропных и полярных связей основной цепи полимера в рассматриваемые эффекты, а также на сходный характер поведения молекулярного клубка данного полимера во внешних полях различной природы. Последнее, очевидно, является следствием достаточно высокой равновесной жесткости цепи ПТМСП, обеспечивающей корреляцию в ориентации ~40 мономерным звеньям полимера по данным гидродинамических исследований [1].

ММ практически всех полученных нами фракций недостаточно велики, чтобы утверждать, что они принадлежат области длин цепей, где должны выполняться законы гауссовой статистики макромолекул [3]. Критерием в данном случае является степень свернутости полимерной молекулы,

оцениваемой по отношению контурной длины макромолекулы L к длине ее статистического сегмента (сегмента Куна A) $L/A = M/M_0 S > 10$, где S – число мономерных звеньев в статистическом сегменте. Для самой низкомолекулярной из фракций ПТМСП отношение $L/A > 60$ и, следовательно, макромолекулы всех фракций ПТМСП, исследованных в данной работе, должны находиться в растворе в конформации статистически свернутых клубков.

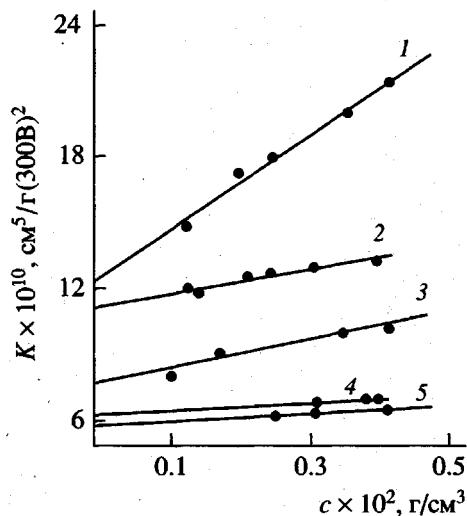


Рис. 3. Концентрационные зависимости величины удельной постоянной Керра K растворов фракций ПТМСП в толуоле. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

При исследовании ДЛП в потоке толуольных растворов ПТМСП [2], было показано, что определяемая из эксперимента величина приведенного ДЛП в потоке практически не меняется с изменением ММ фракций в интервале $(0.28\text{--}3.08) \times 10^6$, следовательно, в явлении ДЛП в потоке молекулярные свойства ПТМСП полностью соответствуют поведению статистически свернутых гауссовых клубков. Исходя из этого факта, с применением соответствующей теории ДЛП была получена оценка оптической анизотропии мономерного звена ПТМСП $\Delta b = 19 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Существующие теории электрооптических свойств полимеров в растворах [3, 6], независимо от принимаемой модели, предсказывают выход на насыщение и практически постоянное значение для величины удельной постоянной Керра от ММ в гауссовой области ММ. Однако для ПТМСП такая зависимость имеет место (таблица): наблюдается рост величины удельной постоянной Керра при повышении ММ от 0.3×10^6 до 1.04×10^6 , при этом отношение L/A в исследованном гомологическом ряду ПТМСП увеличивается в 4 раза.

Можно отметить, что подобная ситуация уже не впервые встречается при исследовании эффекта Керра в растворах полимеров с повышенной равновесной жесткостью цепи. Эту же особенность электрооптических свойств в растворах проявляют некоторые гребнеобразные полимеры, жесткость которых обеспечивается взаимодействием длинных боковых цепей [7], и полифосфазены – полимеры неорганической структуры, но так же, как и ПТМСП, содержащие в основной цепи чередующиеся простые и двойные (в данном случае P=N) связи [8]. Причиной этого может быть специфика строения упомянутых макроцепей и связанные с ней особенности их поляризации в электрическом поле.

В частности, специфической особенностью молекулярной цепи ПТМСП является установленная при квантово-химическом анализе ее структуры (на примере декамерного фрагмента) наиболее энергетически выгодная для *транс*-цепи ПТМСП спиральная конформация. В работе [2] было определено, что именно такая высокоупорядоченная внутренняя структура обеспечивает высокое значение равновесной жесткости цепи ПТМСП. Склонность ПТМСП к образованию “закрученных” конформаций отмечена и в работе [9]. При квантово-химическом расчете оптимизированной структуры ПТМСП [2] было показано, что значительные стерические препятствия, создаваемые объемными триметилсилильными заместителями, вынуждают соседние связи C=C располагаться во взаимно перпендикулярных плоскостях; это обеспечивает максимальную удаленность боковых заместителей, но приводит к тому, что π-электронное сопряжение вдоль цепи и сильное притяжение между отдельными цепями отсутствует. Такое обстоятельство может быть причиной зависимости свойств ПТМСП от степени стереорегулярности реальных макроцепей исследуемого полимера.

Другой немаловажной в данном случае особенностью ПТМСП является невысокая полярность его мономерного звена, и следовательно, электрооптический эффект в растворах ПТМСП не может быть только ориентационным, как для большинства жесткоцепных полимеров [3]. Поэтому для анализа электрооптических свойств ПТМСП в растворах необходимо сравнить вклады ориентационной и деформационной составляющих в экспериментально наблюдаемую величину ДЛП, индуцированного электрическим полем.

Такую оценку можно сделать, опираясь на соответствующие данные для низкомолекулярного аналога мономерного звена ПТМСП – винилtrimетилсилина.

Для простых молекул, моделируемых эллипсоидами вращения с аксиально симметричным тензором оптических и диэлектрических свойств, исследуемых в растворе, удельная постоянная Керра, согласно работе [3], определяется следующим соотношением:

$$K = \frac{(2\pi N_A)(n^2 + 2)(\epsilon + 2)^2 \Delta b}{1215kTnM} \times \left[\Delta a + \frac{\mu^2(3\cos^2\beta - 1)}{2kT} \right] \quad (2)$$

Здесь Δb и Δa – величины анизотропии оптической и диэлектрической поляризуемости молекулы; μ – ее постоянный дипольный момент; β – угол между направлениями дипольного момента и осью наибольшей деформационной поляризуемости молекулы; n , ϵ – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя; k – постоянная Больцмана; N_A – число Авогадро; T – абсолютная температура; M – молекулярная масса.

Выражение (2) показывает, что удельная постоянная Керра K определяется суммой вкладов двух слагаемых, первое из которых, зависящее только от анизотропии поляризуемости молекулы, есть деформационная составляющая эффекта Керра, второе, связанное с наличием у молекулы постоянного дипольного момента, его ориентационная

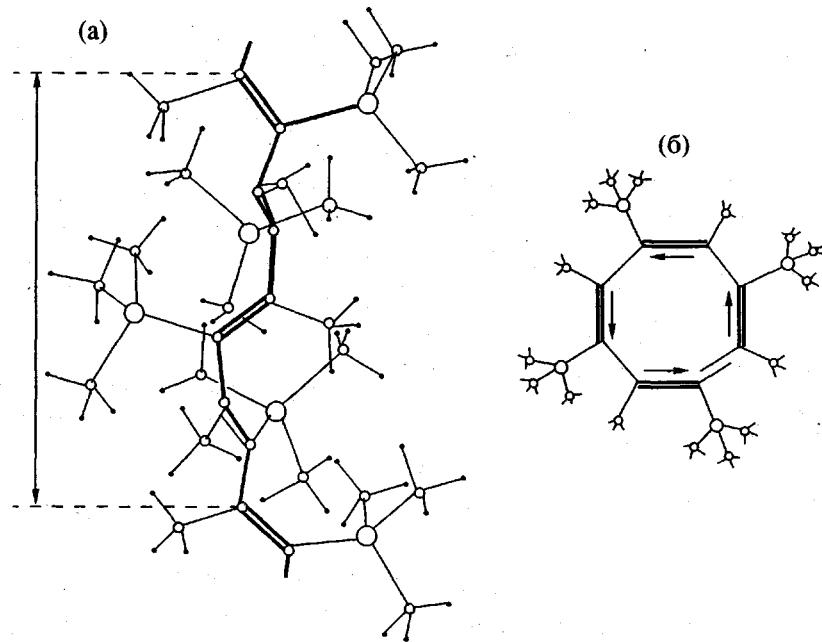


Рис. 4. Плоская проекция спиральной конформации *транс*-цепи ПТМСП, где представлен период спирали, образованный четырьмя мономерными звеньями (а); один виток спирали с указанием направления дипольных моментов мономерных звеньев *транс*-цепи ПТМСП – вид вдоль оси спирали (б).

составляющая. Простой расчет по формуле (2) с использованием величины $K = 1.44 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г}$ (300 В)², $\Delta a \approx \Delta b = 19 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [3] и $\mu = 0.33 \text{ Д}$ [10] показывает, что значение угла $\beta = 0^\circ$, т.е. направление дипольного момента молекулы винилtrimетилсила совпадает с направлением оси ее наибольшей оптической поляризуемости, и, следовательно, дипольный момент направлен вдоль двойной связи $C=C$, являющейся осью симметрии этой молекулы. Величина Δa для винилtrimетилсила принята равной анизотропии оптической поляризуемости Δb , полученной для мономерного звена ПТМСП из данных по ДЛП в потоке растворов полимера в толуоле [2].

Соотношение (2) также показывает, что для молекулы винилtrimетилсила первый член формулы (2) только в 1.2 раза меньше второго при использованных экспериментальных значениях оптических, диэлектрических и дипольных параметров, следовательно, для нее вклады деформационной и ориентационной составляющих в наблюдаемую величину ДЛП, индуцируемую электрическим полем, сравнимы по величине.

Переходя к анализу электрооптических данных для рассматриваемого полимера, можно предположить, что поскольку в цепи ПТМСП имеет место корреляция в ориентации мономерных звеньев (вследствие ее высокой равновесной

жесткости), в случае реализации спиральной конформации *транс*-цепи дипольные моменты двух соседних мономерных единиц дадут в сумме дипольный момент, образующий значительный угол с направлением основной цепи (оси спирали), уменьшая его проекцию на направление роста основной цепи (см. соотношение (2) и рис. 4). Это может значительно уменьшить вклад ориентационной составляющей в эффект Керра, увеличивая тем самым зависимость ДЛП растворов ПТМСП от деформационной поляризуемости полимера. Таким образом, наличие в цепи ПТМСП последовательно включенных мономерных звеньев с двойными связями $C=C$ в *транс*-конформации, наряду с участками со случайно чередующимися *цис*-*цис* и *цис*-*транс* связями, может приводить к уменьшению величины удельной постоянной Керра K за счет уменьшения ее ориентационной составляющей. При этом увеличивается зависимость K от доли соседних связей $C=C$, находящихся в *цис*-конформации, поскольку в этом случае при закручивании цепи ПТМСП в спираль плоскости связей $C=C$ остаются параллельными направлению цепи, обеспечивая их максимальный вклад в ориентационную составляющую удельной постоянной Керра. Если с удлинением цепи ПТМСП доля связей $C=C$ в *цис*-конформации увеличивается, то влияние доли упорядоченных участков, образованных связями $C=C$ в *транс*-конформации

должно уменьшаться. Это, возможно, и приводит к наблюдаемому постоянному росту удельной постоянной Керра с увеличением ММ фракции ПТМСП.

По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C [1], применение использованного для синтеза данного образца ПТМСП катализатора дает лишь небольшое преимущество в получении *транс*-конформаций двойных связей C=C в цепи полимера (~60 : 40%). При этом имеет место статистическое распределение в повторяемости *цис*-*транс*-конформаций, следовательно, гипотеза о влиянии степени стереорегулярности полимера на наблюдаемую в растворах молекулярно-массовую зависимость удельной постоянной Керра, конечно, нуждается в дальнейшей проверке.

Помимо чисто стерических препятствий, приходящих к возникновению дополнительного упорядочения макроцепи ПТМСП, этому же может способствовать влияние объемных эффектов, существование которых было отмечено в данной системе полимер–растворитель при исследовании ПТМСП гидродинамическими методами [1]. Известно, что наличие объемных эффектов может вызывать зависимость дипольной части поляризуемости (см. второе слагаемое в уравнении (2)) от молекулярной массы полимера [3]. Кроме того, поскольку как размеры, так и полярность молекулы толуола (ее постоянный дипольный момент равен 0.36 Д [10]) сравнимы с соответствующими характеристиками мономерного звена ПТМСП, специфическое взаимодействие полимер–растворитель также может способствовать дополнительной внутримолекулярной упорядоченности с участием молекул растворителя, как это было показано в работе [11].

Таким образом, исследование вынужденного двойного лучепреломления растворов ПТМСП в толуоле, индуцированного синусоидальным электрическим полем, показало наличие специфического поведения молекул ПТМСП под действием внешнего поля. В отличие от ДЛП тех же растворов в механическом поле потока, где его величина определяется анизотропией оптической поляризуемости молекул [2] и свойства ПТМСП подчиняются гауссовой статистике, в эффекте Керра наблюдается особенность, а именно, молекулярно-массовая зависимость удельной постоянной Керра в ряду фракций ПТМСП, молекулярная масса которых относится к гауссовой области. Поскольку ни одна из существующих теорий ДЛП в электрическом поле растворов полимеров не объясняет этого факта, в работе делаются

предположения о причине наблюдаемого эффекта, связанной с особенностями дипольной структуры молекулярной цепи ПТМСП, возникающей вследствие ее специфического внутримолекулярного упорядочения. Сделанные предположения могли бы быть экспериментально проверены, в частности, при модификации условий синтеза полимера с целью увеличения доли *транс*-конформаций связей C=C в макромолекулярной цепи ПТМСП.

Авторы благодарны Г.Ф. Колбиной и И.Ю. Рузмайкиной за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1350.
- Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В., Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1569.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Пат. 1690365 Россия. 1998.
- Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982.
- Le Fevre R.J.W. // Advances in Physical Organic Chemistry / Ed. by Gold V. London: Acad. Press, 1965.
- Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Константинов И.И., Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2270.
- Kolomietz I.P., Lezov A.V., Rjumtsev E. // Proc. of Int. Conf. on Liquid Crystalline Polymers. Beijing, China. 1994. P. 137.
- Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 841.
- Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
- Цветков И.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Билидин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.

Electrooptical Properties of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] in Solutions

E. I. Ryumtsev*, N. P. Evlampieva*, I. N. Shtennikova**, V. S. Khotimskii***,
E. G. Litvinova***, and N. A. Platé***

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Birefringence induced by the sinusoidal electric field (the Kerr effect) was studied in the dilute solutions of the fractions of disubstituted polyacetylene, poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]. It was shown that the electric field-induced orientation of macromolecules exhibits a large-scale character. In the Gaussian region of chain lengths, the specific Kerr constant was found to be dependent on the molecular mass of the polymer. This trend is not predicted by the modern theories developed for the electrooptical properties of polymers. The features of the dipole structure and the stereoregularity of the polymer chain are considered to be the possible reasons for this phenomenon.