

УДК 541.64:539.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕМБРАННЫХ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2002 г. В. М. Поликарпов*, Е. Е. Антипов**, И. В. Разумовская**,
И. С. Брянцева***, Е. Г. Литвинова***, М. В. Чиркова***,
Ю. М. Королев***, В. С. Хотимский***, Е. М. Антипов***

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392000 Тамбов, Интернациональная ул., 33

**Московский государственный педагогический университет
119992 Москва, М. Пироговская ул., 29

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.
Принята в печать 14.08.2001 г.

С помощью методов РСА, ДСК и ряда вспомогательных методик исследована структура группы недавно синтезированных кремний- и германийсодержащих стеклообразных полимеров, привлекающих внимание в качестве материалов газоразделительных мембран. Впервые показано, что для поливинилtrimетилгермана, аналогично тому, как это было ранее установлено для его силанового аналога, высшей формой упорядоченности является структура типа колончатой мезофазы, а точнее, ее статическая разновидность. В отличие от этих двух полимеров, кремний- и германийсодержащие дизамещенные полиацетилены (поли-1-trиметилсилил-1-пропин и поли-1-trиметилгермил-1-пропин), не способны к формированию колончатой мезофазы с двумерной псевдогексагональной упаковкой центров конформационно разупорядоченных цепей. Как оказалось, они обладают метастабильной псевдоаморфной структурой, в которой процесс формирования мезофазы хотя и начался, но не может быть завершен до конца из-за высокой температуры стеклования полимера, превышающей температуру начала активной термодеструкции. Уровень упорядоченности в этих полимерах зависит от условий полимеризации и химического строения исходных мономеров. В порядке его убывания исследованные полимеры можно выстроить в ряд поливинилtrimетилсилан, поливинилtrimетилгерман, поли-1-trиметилгермил-1-пропин и поли-1-trиметилсилил-1-пропин.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия центральное место среди активно исследуемых газоразделительных мембранных полимеров занимают 1,2-дизамещенные полиацетилены, основным из которых является поли-1-trиметилсилил-1-пропин (ПТМСП), об-

ладающий практически непревзойденными значениями проницаемости [1]. Не снижается также интерес и к смежному классу мембранных материалов – поливинилтриоргансиланам, среди которых наиболее хорошо известен синтезированный более 30 лет назад высокомолекулярный поливинилtrimетилсилан (ПВТМС) [2].

И те, и другие полимеры, согласно многочисленным литературным данным (см., например, обзор [3]), относятся к стеклообразным аморфным высокомолекулярным соединениям, явившимися таковыми прежде всего из-за нерегуляр-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского общества (код проекта 99-03-04003G) и фонда INTAS (гранты 00-0525 и 00-0230).

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

Таблица 1. Рентгенографические характеристики ПТМСП и ПТМГП, полученных в различных условиях синтеза (растворитель толуол, $T = 25^\circ\text{C}$, [мономер] : [катализатор] = 50, [мономер]₀ = 1 моль/л, время полимеризации 24 ч)

Образец, №	Полимер	Катализатор	Содержание в полимере цис/trans-звеньев, %	Межплоскостные расстояния d , нм								$\Delta_{1/2}$, град	
				на отражение				на прохождение					
1	ПТМСП	TaCl ₅ *	30/70	0.94	0.435	0.33	0.25	1.05	0.44	0.33	0.23	0.25	2.0
2	ПТМСП	NbCl ₅ *	70/30	0.93	0.445	0.33	0.25	1.02	0.45	0.32	0.23	0.25	2.2
3	ПТМСП	NbCl ₅ **	55/45	0.955	0.45	0.325	0.25	1.015	0.45	0.32	0.23	0.25	2.4
4	ПТМГП	TaCl ₅	10/90	0.94	0.475	0.335	0.21	1.02	0.665	0.35	0.23	0.21	1.6
5	ПТМГП	NbCl ₅	65/35	0.90	0.47	0.33	0.21	0.985	0.47	0.34	0.23	0.21	2.0

* $T = -10^\circ\text{C}$.

** Растворитель CCl₄.

ного строения их макромолекул. Между тем, наш собственный опыт свидетельствует о том, что при определенных условиях (одноосное растяжение до высоких кратностей вытяжки, отжиг при оптимальных температурах выше температуры стеклования и т.д.) в подобных системах (по крайней мере это доказано для ПВТМС [4, 5]) возможно протекание процессов упорядочения с формированием мезоморфной структуры типа кондискрипсталла [6] или, согласно более современной терминологии, колончатой мезофазы [7] с двумерной псевдогексагональной упаковкой центров цепей в базисной плоскости [8].

Поскольку надмолекулярная структура в значительной мере определяет газоразделительные свойства конечного мембранныго материала, вопрос о строгой ее идентификации по-прежнему является открытым и, следовательно, представляет собой актуальную задачу для исследования. Настоящая работа преследует именно эту цель в качестве первой задачи.

С другой стороны, германиевые аналоги ПТМСП и ПВТМС, а именно, поли-1-триметилгермил-1-пропин (ПТМГП) и поливинилтриметилгерман (ПВТМГ), также имеют высокие параметры газопереноса и перспективны в отношении их использования в качестве газоразделительных мембран [9], однако их структура практически не изучена. Таким образом, вторая задача настоящей работы – попытка проведения сравнительного анализа строения кремний- и германийсодержащих полимерных аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

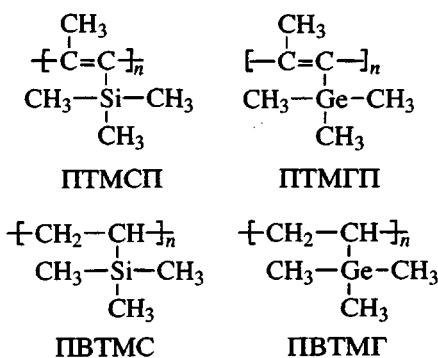
Исследовали пять образцов ПТМСП и два образца ПТМГП, полученных на различных катализитических системах при разных условиях синтеза [10, 11] (табл. 1).

Полимеризацию осуществляли на катализитических системах на основе пентахлоридов ниобия и tantalа с различными алкилирующими добавками, в широком интервале температур с применением растворителей, обладающих различной полярностью. Выбором катализитической системы и варьированием условий проведения синтеза получали образцы высокомолекулярных ПТМСП и ПТМГП (M_w от $\sim 5 \times 10^5$ до 10^7), идентичных по химическому строению, но обладающих различной геометрической структурой последовательности элементарных звеньев в главной цепи.

Конфигурация полимерной цепи образцов ПТМСП и ПТМГП исследована методом ЯМР¹³C. Установлено, что, в зависимости от условий полимеризации, для ПТМСП содержание цис-звеньев менялось в интервале 30–70%, а для ПТМГП – в области 10–65%.

Кроме того, исследовали германиевый аналог ПВТМС поливинилтриметилгерман, синтезированный в массе мономера при 25°C под действием *n*-BuLi, концентрация которого равна 1.75 ммоль/л. Выход продукта составил 98 мас. %, причем полимер с $[\eta] = 0.7$ дл/г (толуол, 25°C) обладал, по данным ГПХ, $M_w = 3 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 1.8$. В качестве системы сравнения использовали ПВТМС, синте-

зированный в лабораторных условиях по хорошо известной схеме, разработанной ранее [12]. Структурные формулы исследуемых полимеров приведены ниже.



Материалы и образцы

Образцы для ТГА, ДСК и РСА готовили методом полива из раствора в виде тонких пленок толщиной ~100 мкм. Фоторентгенограммы, полученные в режиме съемки на просвет (в статье не приведены), подтвердили изотропный характер структуры материала в пленках для всех объектов исследования. В рентгеновских экспериментах образец представлял собой набор из пяти параллельно сложенных пленок с площадью $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Для ТГА- и ДСК-измерений использовали навески 10–20 мг, помещенные в стандартные герметично запечатанные кюветы. С целью предотвращения влияния термической предыстории каждый образец проходил измерения лишь один раз.

Методы исследования

Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции получали при комнатной температуре в режиме съемки на прохождение на рентгеновской установке фирмы "Rigaku" (Япония). Генератор с вращающимся анодом мощностью 18 кВт служил источником медного излучения CuK_{α} ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$). Первичный пучок диаметром 0.5 мм монохроматизировали двумя графитовыми кристаллами. Двумерный позиционно-чувствительный детектор производства фирмы "Bruker" (Германия) использовали в качестве системы регистрации дифракционной картины.

Прецизионные рентгеновские измерения проводили на стандартном дифрактометре "Siemens D 500T" (Германия) в режиме на отражение и на просвет с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первичный пучок монохроматизировали с помощью графитового монокристалла. Кроме того,

использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к CuK_{α} -излучению. Специальная термокамера [13] позволяла поддерживать температуру с точностью до 1 градуса в интервале 20–300°C, в котором проводили рентгеновские измерения. Время экспозиции не превышало 1 ч.

Данные ТГА и ДСК получали с помощью калориметра "Mettler Toledo Star System" (Швейцария) со скоростью нагревания и охлаждения 10 град/мин в интервале 0–300°C. Для всех образцов получали термограммы нагревания, охлаждения и повторного нагревания. Точку отклонения кривой ТГА от базовой линии принимали за начало процесса термодеструкции образца. Температуру стеклования определяли по точке перегиба на ДСК-кривой.

Деформационные кривые получали при повышенных температурах на разрывной машине "Instron 1121" (Англия), снабженной термокамерой, со скоростью растяжения образца 1 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поли-1-триметилсилил-1-пропин и поли-1-триметилгермил-1-пропин

Анализ данных ТГА (в статье не приведены) для семи исследованных образцов ПТМСП и ПТМГП показал, что активная термоокислительная деструкция полимеров начинается уже при 250°C, что позволяет уверенно проводить измерения лишь в интервале 20–250°C. На кривых ДСК (в статье не приведены) в этой температурной области никаких фазовых переходов первого или второго рода не наблюдается. Процесс стеклования для всех исследованных образцов также не регистрируется.

Картина рассеяния в малых углах дифракции для всех объектов исследования имеет диффузный характер, что указывает на отсутствие периодичности в системе на морфологическом уровне (в статье не приведены). На рис. 1 представлены рентгенограммы, полученные при съемке в больших углах дифракции в режимах на отражение (а) и на просвет (б). Как видно, дифрактограммы в обоих случаях оказались качественно одинаковы: различия в интенсивности фонового излучения связаны с наличием относительно "тяжелых" атомов кремния и германия в составе изучаемых материалов. Количественные различия при подобных видах съемки проявляются в некотором систематическом смещении угловых положений рефлексов или соответственно межплоскостных расстояний. При съемке на просвет наличие ин-

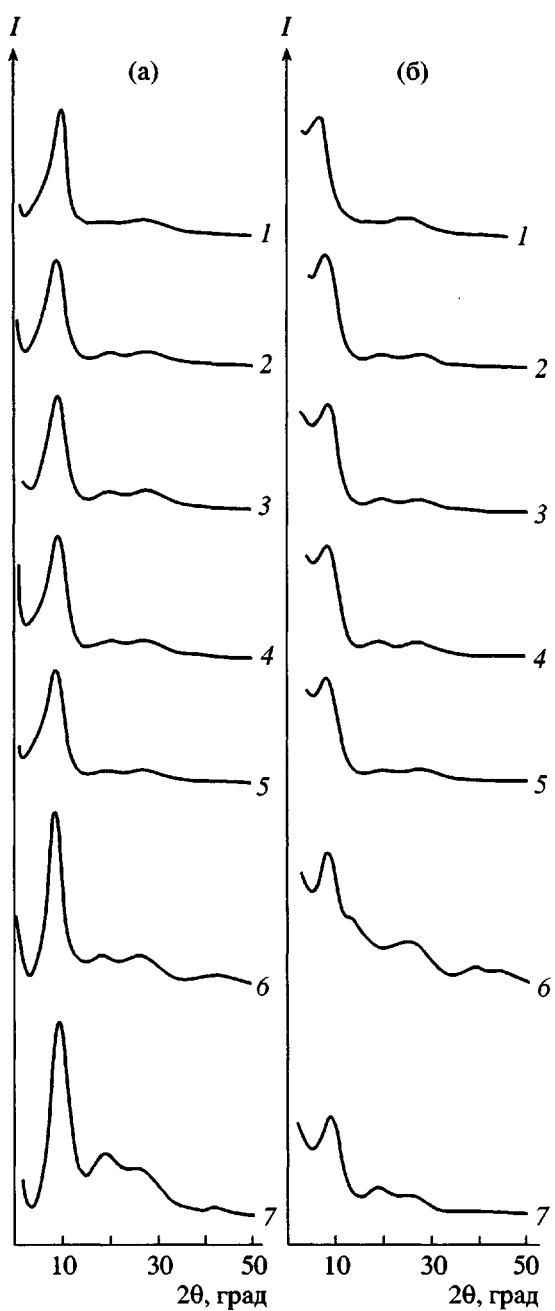


Рис. 1. Дифрактограммы пленок, приготовленных поливом из раствора, полученные при комнатной температуре в режиме на отражение (а) и на прохождение (б) образцов ПТМСП (1–5) и ПТМГП (6, 7).

тенсивного фонового излучения приводит к смещению углового положения основного диффузного максимума в сторону меньших углов или больших межплоскостных расстояний (табл. 1).

Картина рассеяния ПТМСП (рис. 1, кривые 1–5) имеет рентгеноаморфный характер, свидетельствующий об отсутствии кристалличности в мате-

риале, и содержит четыре диффузных максимума с угловыми положениями $2\theta \sim 10^\circ$, 20° , 28° и 40° . В одном из исследуемых образцов при съемке на отражение был зафиксирован рефлекс, локализованный в относительно малоугловой области, отвечающий межплоскостному расстоянию 1.85 нм. Данный результат хорошо воспроизводится, однако физическая причина возникновения подобной периодичности в ПТМСП осталась не выясненной. Кристаллографические данные сведены в табл. 1.

К сожалению, несмотря на известный факт о том, что вся информация о структуре аморфного полимера содержится в его кривой рассеяния, математический аппарат, позволяющий извлечь ее из экспериментальных данных, так до сих пор и не развит. Тем не менее, попытаемся сделать по возможности корректные заключения из анализа дифракционной картины ПТМСП.

Наиболее интенсивный рефлекс, отвечающий согласно работе [3] межцепной периодичности, имеет полуширину $\sim 2.0^\circ$ – 2.5° . Это указывает хотя и на малый поперечный размер областей когерентного рассеяния, не превышающий, как показала соответствующая оценка, 3.5 нм, но все же заметно больший, чем для истинно аморфных полимеров, для которых полуширина рефлекса обычно составляет 5° – 8° [14]. Принимая во внимание, что макромолекула полимера обладает конформацией, близкой в среднем к спиральной [15], а межцепное расстояние составляет величину ~ 1.0 нм (табл. 1), можно констатировать, что “дальнодействие” когерентности простирается на три–четыре координационных слоя, что опять-таки указывает на несколько более высокий уровень порядка по сравнению с ближним порядком обычных жидкостей (два–три координационных слоя) [14].

За исключением незначительных количественных различий в величинах межплоскостных расстояний (табл. 1), картины рассеяния образцов ПТМСП (рис. 1, кривые 1–5), полученных на различных катализитических системах, практически идентичны. Корреляция между рентгеновскими данными и результатами спектрального анализа по оценке содержания цис/транс-звеньев в макромолекуле не просматривается.

Рентгенограммы германьевого аналога ПТМГП (рис. 1, кривые 6, 7), как и в случае ПТМСП, имеют “аморфоподобный” характер, однако отличаются от картины рассеяния последнего. Это отличие проявляется прежде всего в наличии на дифракционной кривой дополнительных диффузных максимумов, что указывает на несколько большее

совершенство структуры ПТМГП. Кроме того, заметна некоторая разница и в величинах межплоскостных расстояний (иногда весьма значительная – табл. 1), отвечающих различным значениям угловых положений рефлексов, что, впрочем, вполне естественно для макромолекул с различными размерами боковых заместителей. В целом же структуру обоих полимеров можно идентифицировать как некое промежуточное (в смысле уровня упорядочения) состояние, возникшее в результате не завершенного процесса перехода от жидкокаподобного (истинно аморфного) к упорядоченному (погвидимому, жидкокристаллическому) состоянию.

Интересно отметить существенные различия в степени совершенства структуры двух германиевых полимеров. Так, полуширина основного рефлекса в случае почти регулярного ПТМГП (табл. 1, образец 4), синтезированного на пентахлориде тантала, как оказалось, существенно меньше соответствующего значения для нерегулярного полимера (табл. 1, образец 5), полученного на ниобиевой каталитической системе. Это означает увеличение размеров областей когерентного рассеяния до 6.0 нм в первом и до 4.5 нм во втором образце, т.е. почти вдвое по сравнению с ПТМСП (3.5 нм). Иными словами, исследованные образцы можно выстроить в ряд по степени уменьшения совершенства их структуры следующим образом: ПТМГП (катализатор $TaCl_5$), ПТМГП (катализатор $NbCl_5$), ПТМСП (катализатор $TaCl_5$), ПТМСП (катализатор $NbCl_5$).

Указанные обстоятельства (более богатая дифракционная картина, а также относительно большие размеры областей когерентного рассеяния), возможно, являются следствием двухфазной природы германиевых полимерных аналогов, в которых в аморфной жидкокаподобной матрице диспергированы включения фазы с повышенным уровнем упорядоченности структуры. Соответствующая оценка с учетом высказанного предположения показывает, что доля относительно упорядоченной фазы в ПТМГП (образец 4) составляет 15–20%.

Учитывая полученные нами ранее данные для аналогичного по строению боковых групп ПВТМС [4, 5], можно предположить, что в случае почти регулярного ПТМГП фаза с повышенной степенью порядка является мезоморфной структурой псевдогексагонального типа, развитие которой из-за относительно высокой температуры стеклования полимера находится на начальной стадии, достаточно далекой от завершения процесса. Индицирование рентгенограммы ПТМГП (образец 4) в предположении гексагональной упаковки и соот-

ветствующая оценка параметров элементарной ячейки дает следующие величины: $a = 1.2$ нм; $c = 0.67$ нм.

В заключение настоящего раздела следует отметить, что исследование ПТМСП с M_w от $\sim 5 \times 10^5$ до 10^7 , а также смесей высокомолекулярного полимера и его олигомера (аналогично тому, как это предпринято в работе [16]), не обнаружило сколь-нибудь заметных отличий в дифракционных картинах, а следовательно, и в структуре этих объектов.

Регистрация картины рассеяния непосредственно при высоких температурах показала, что в области 20–200°C наблюдается лишь обычное термическое расширение системы при нагревании. Начиная с 200°C, становится заметным существенное уменьшение среднего межмолекулярного расстояния, связанное, погвидимому, с начинающейся деструкцией материала. Рентгеновские измерения проводили на воздухе, и при съемке при 250°C и выше полимер практически полностью выгорал.

Поливинилtrimетилсилан и поливинилtrimетилгерман

Ранее отмечали [4, 5], что изотропная пленка ПВТМС, полученная поливом из раствора, как и описанные выше полиацетилены, обладает псевдоаморфной структурой. На рентгенограмме полимера (рис. 2, кривая а) наблюдаются два интенсивных диффузных рефлекса (угловые положения и межплоскостные расстояния даны в табл. 2) с относительно небольшими полуширинами $\Delta_{1/2} \sim 2.3^\circ$ и 3.7° . Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что полимер при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии ($T_c = 120^\circ\text{C}$) и обладает метастабильной структурой, в которой процесс упорядочения не завершен.

При отжиге изотропной пленки ПВТМС наблюдается развитие упорядоченности. Процесс еще более активизируется при одноосном растяжении полимера при повышенных температурах до деформации свыше 400%. Рентгенограмма ориентированного до 2000% образца содержит на экваторе три хорошо выраженных брэгговских рефлекса с индексами Миллера (100), (110) и (200), соответствующих двумерной псевдогексагональной упаковке с параметром элементарной ячейки $a = 1.13$ нм, и диффузное рассеяние на ме-

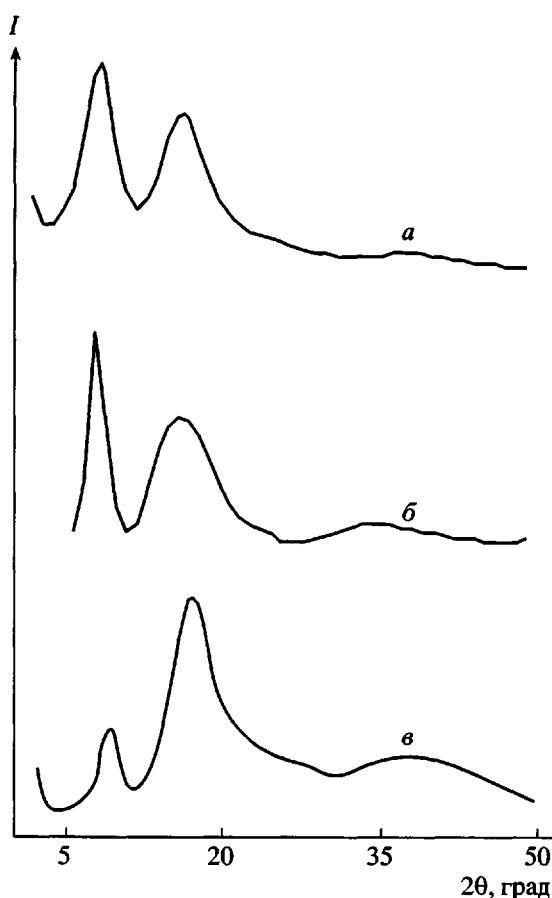


Рис. 2. Экспериментальные (а, в) и расчетная (б) рентгенограммы ПВТМС (а, б) и ПВТМГ (в), полученные при комнатной температуре для изотропных пленок, приготовленных поливом из раствора.

ридиане, свидетельствующее об отсутствии дальнего порядка вдоль цепи.

Подобная мезоморфная структура была идентифицирована как статическая разновидность колончатой мезофазы [8]. Если в динамической форме [6, 7] цилиндрическая симметрия возникает за счет высокочастотных ротационно-колебательных движений фрагментов цепей вокруг собственной оси, приводящих к образованию тел вращения при повышенных температурах, то в статической форме цилиндрический мотив заложен в макромолекуле изначально на стадии синтеза за счет конформационной (а не конформационной) разупорядоченности цепей атактического строения.

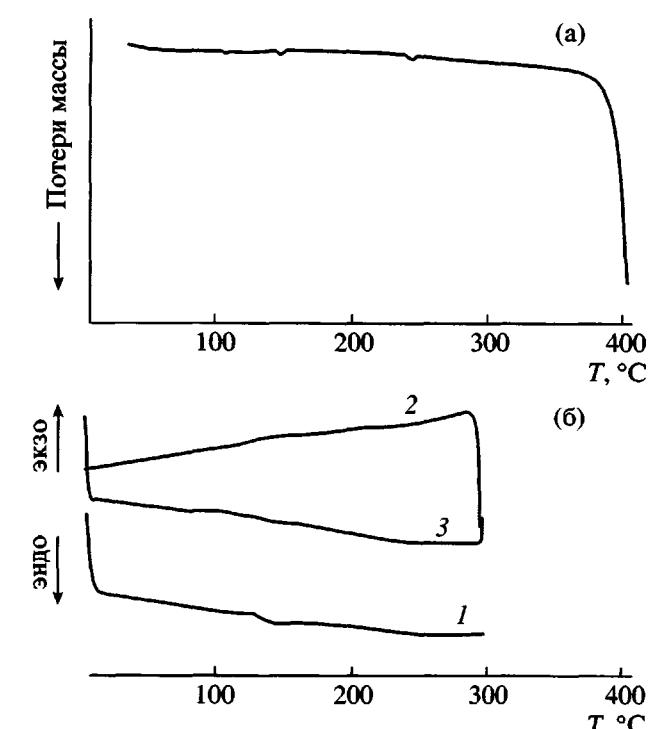


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и ДСК (б), полученные для пленок ПВТМГ при нагревании (1), охлаждении (2) и повторном нагревании образца (3).

На рис. 3 представлены данные ТГА и ДСК для синтезированного ПВТМГ – германиевого аналога ПВТМС. Деструкция полимера становится заметной (рис. 3а), как и для описанных выше полиацетиленов, начиная с 250°C. В отличие от последних, на ДСК-кривых ПВТМГ (рис. 3б) отчетливо выражен интервал стеклования полимера $T_c = 134^\circ\text{C}$.

На рис. 3 представлены данные ТГА и ДСК для синтезированного ПВТМГ – германиевого аналога ПВТМС. Деструкция полимера становится заметной (рис. 3а), как и для описанных выше полиацетиленов, начиная с 250°C. В отличие от последних, на ДСК-кривых ПВТМГ (рис. 3б) отчетливо выражен интервал стеклования полимера $T_c = 134^\circ\text{C}$.

Картина рентгеновского рассеяния изотропной пленки ПВТМГ (рис. 2, кривая в) качественно аналогична дифракционной кривой ПВТМС (рис. 2, кривая а), что указывает на псевдоаморфный характер структуры обоих полимеров. Как и в случае полиацетиленов, малоугловые рентгенограммы полигермана и полисилана характеризуются лишь диффузным рассеянием (в статье не приведены).

Компьютерное моделирование (решение обратной задачи), проведенное для ПВТМС на основе формулы Дебая [17] (математическая про-

Таблица 2. Кристаллографические данные для ПВТМС и ПВТМГ

Образец	$2\theta_1$, град	d_1^* , нм	$\Delta_{1/2}$, град	$2\theta_2$, град	d_2^* , нм	$\Delta_{1/2}$, град
ПВТМС	8.88	0.995	2.3	16.72	0.53	3.7
ПВТМГ	8.73	1.013	1.7	16.25	0.55	4.3

* Межплоскостные расстояния рассчитанные по формуле Вульфа–Брэгга.

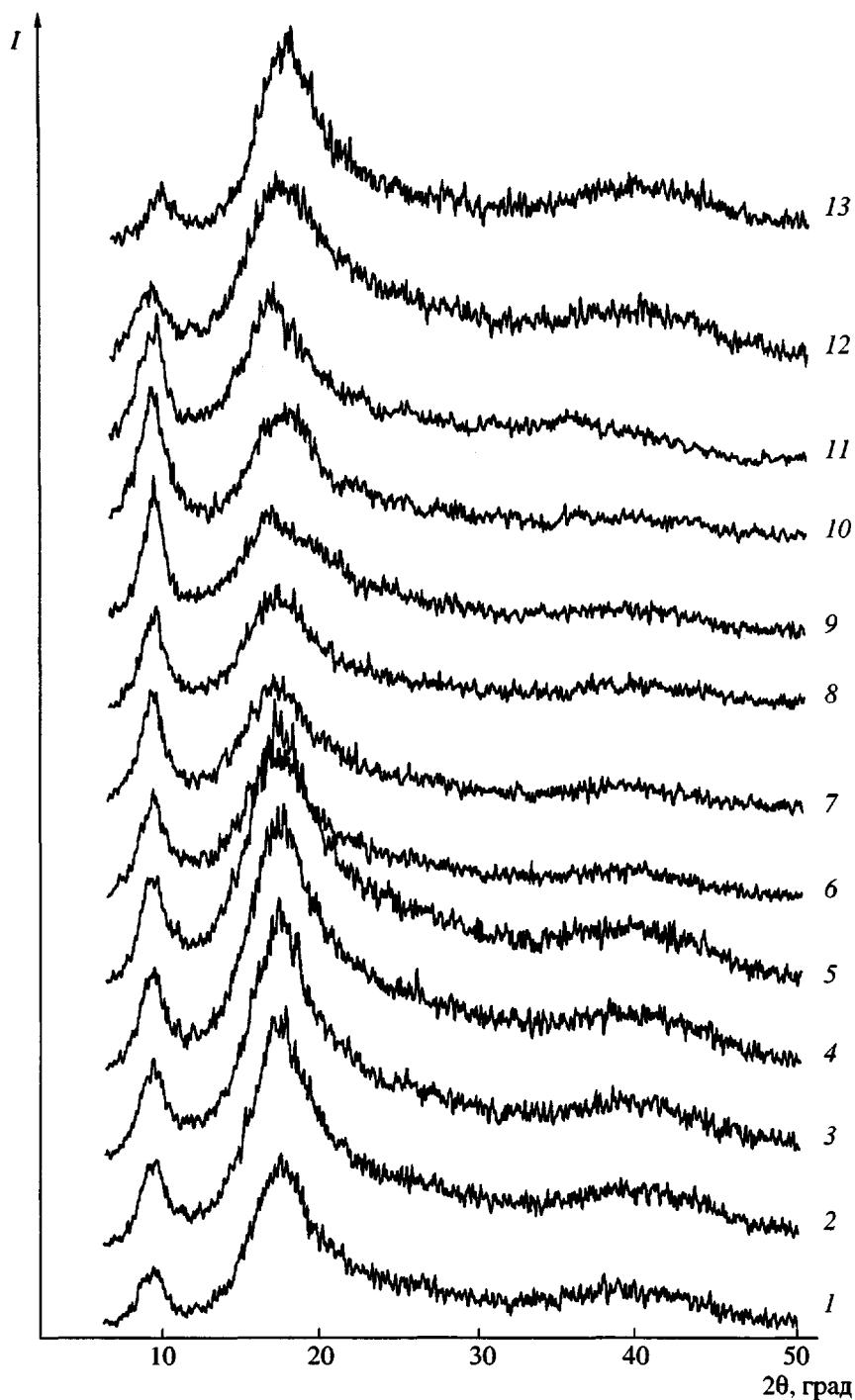


Рис. 4. Температурная эволюция рентгенограммы изотропной пленки ПВТМГ, полученной в процессе ступенчатого нагревания образца и регистрации дифракционной картины непосредственно при повышенных температурах. $T = 25$ (1, 13), 70 (2), 110 (3), 130 (4), 150 (5), 170 (6), 190 (7), 210 (8), 230 (9), 250 (10), 270 (11) и 290°C (12).

цедура описана в работе [18]) в предположении, что макромолекула имеет статистическое (нерегулярное) строение, но в среднем обладает конфигурацией, близкой к цилиндрической, демонстрирует вполне удовлетворительное соответствие

расчетной (рис. 1б) и экспериментальной (рис. 1а) дифракционных кривых. Фактор расходности не превышает 4%.

Подобное моделирование также показало, что первый диффузный рефлекс на рентгенограмме

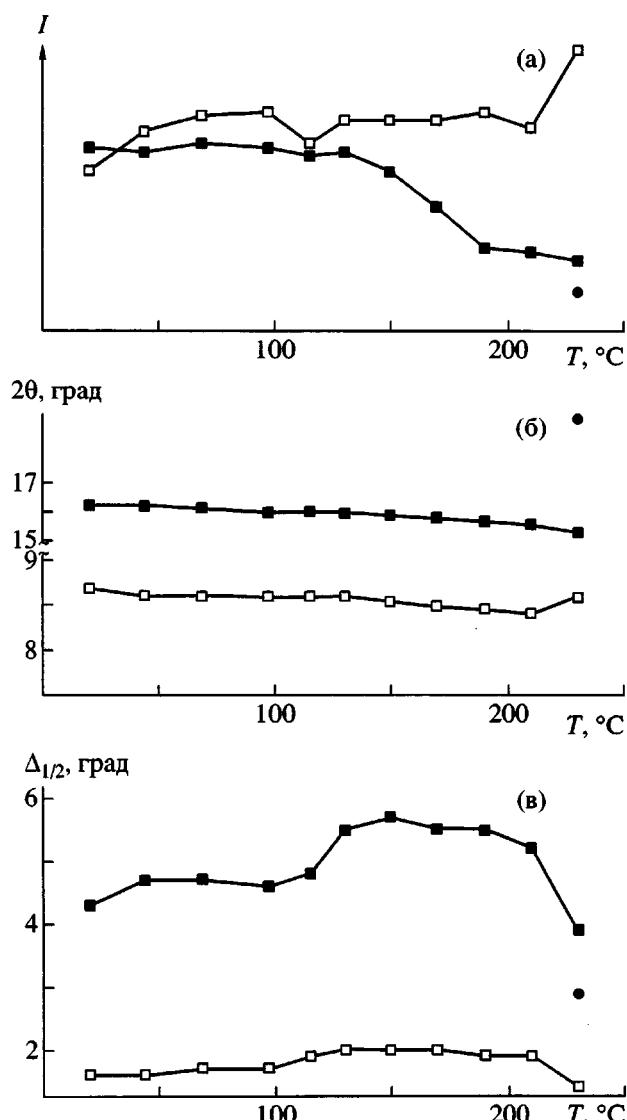


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности (а), углового положения (б) и полуширины (в) основных рефлексов показаны разными точками на рентгенограмме ПВТМГ.

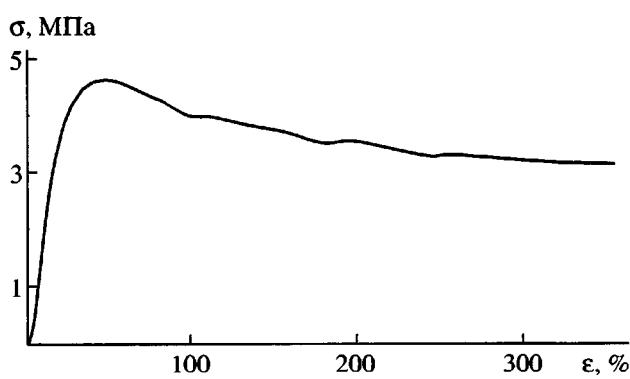


Рис. 6. Деформационная кривая ПВТМГ, полученная при 134°C.

полимера отвечает среднему межмолекулярному расстоянию в системе, тогда как второй интенсивный максимум преимущественно отвечает за рассеяние на внутримолекулярных расстояниях в основном между группами бокового обрамления. Последнее заключение подтверждается экспериментально при одноосной деформации образца (см. ниже).

Кристаллографические данные суммированы в табл. 2. Температурную эволюцию рентгенограммы ПВТМГ иллюстрирует рис. 4, а на рис. 5 представлены температурные зависимости основных рентгеновских параметров в процессе ступенчатого нагревания образца (время выхода на температурный режим и регистрация рентгенограммы в сумме не превышало 1.5 ч).

Как видно, до температуры стеклования ПВТМГ профиль дифракционной кривой качественно не изменяется. Кроме эффектов, связанных с обычным термическим расширением системы, проявляющихся в систематическом смещении угловых положений рефлексов и заметного возрастания интенсивности межмолекулярного максимума (эффекты имеют обратимый характер в циклах нагревание–охлаждение), никаких изменений в структуре материала не наблюдается.

При нагревании выше T_c интенсивность первого рефлекса начинает расти уже необратимо, его полуширина заметно уменьшается, тогда как второй диффузный максимум заметно понижает свою интенсивность и при 230°C раздваивается на два брэгговских пика. Подобное поведение определено указывает на формирование упорядоченной структуры в системе. Соответствующая оценка межплоскостных расстояний показала, что первые три рефлекса идентифицируются, как (100), (110) и (200) двумерной гексагональной решетки. При дальнейшем нагревании до 250°C и выше сформированная структура плавится и начинается термоокислительная деструкция полимера.

Чтобы увеличить конверсию процесса, изотропная пленка ПВТМГ была подвергнута одностороннему растяжению при повышенных температурах в интервале стеклования. Попытка провести данную процедуру при более высокой температуре, в частности при 230°C, не увенчалась успехом, так как образец начинает течь и теряет все признаки ориентации. Деформационная кривая приведена на рис. 6; предельно достижимая степень растяжения при пластической деформации полимера до разрыва, как оказалось, составляет 350%.

Рентгенограмма ориентированной пленки ПВТМГ (рис. 7) характеризуется наличием единст-

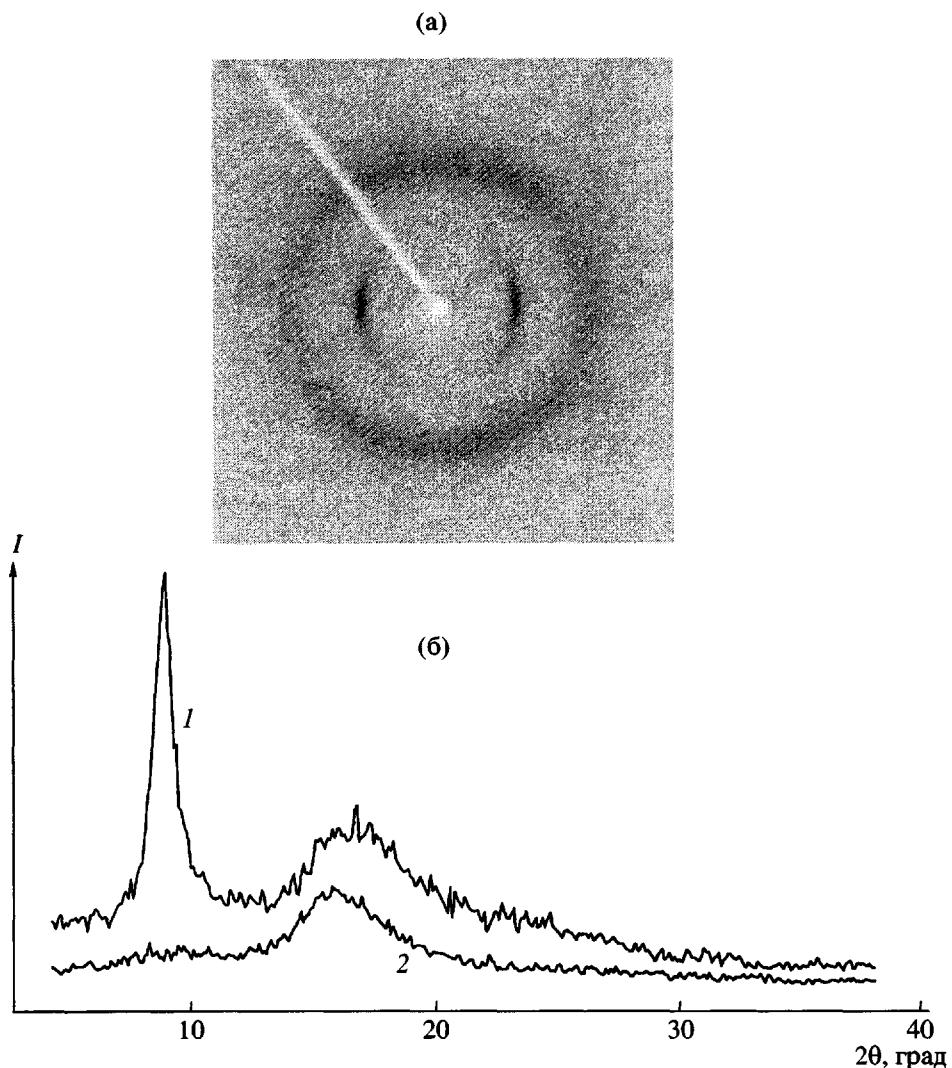


Рис. 7. Фоторентгенограмма (а), а также экваториальная (1) и меридиональная (2) дифрактограммы (б) ориентированной до 350% пленки ПВТМГ, полученные при комнатной температуре.

венного интенсивного и узкого рефлекса на экваторе и диффузного рассеяния на меридиане. Угловое положение последнего совпадает с величиной 2θ для второго диффузного гало на рентгенограмме изотропной пленки (рис. 2, кривая σ), что подтверждает сделанное выше заключение об ответственности данного рефлекса преимущественно за внутримолекулярное рассеяние и рассеяние на боковом обрамлении. К сожалению, при недостаточно большом относительном удлинении 350% экваториальные рефлексы (110) и (200) еще не разрешаются (напомним, что для ПВТМС хорошее разрешение этих пиков наблюдается, начиная с деформации 400% и выше).

В случае ПВТМГ получить высокоориентированный образец не удалось. Отжиг при 230°C ориентированной до 350% пленки также не улуч-

шает ситуацию: при термообработке образца с зафиксированными концами (изометрические условия) пленка рвется еще при нагревании до указанной температуры; нагревание образца со свободными концами приводит к его усадке и полной потере исходной ориентации.

Наличие лишь одного сильного рефлекса на экваторе рентгенограммы свидетельствует о быстром падении интенсивности рассеяния с увеличением угла дифракции. Подобная закономерность является следствием наличия случайных продольных смещений фрагментов цепей относительно друг друга. Диффузный характер рассеяния на меридиане рентгенограммы указывает на отсутствие дальнего порядка в продольном направлении, по-видимому, вследствие изначальной конформационной разупорядоченности макромолекул полимера. Со-

вокупность отмеченных факторов позволяет однозначно заключить, что структуру ориентированного ПВТМГ следует идентифицировать как двумерную псевдогексагональную упаковку центров тяжести цепей в базисной плоскости с наличием лишь ориентационного порядка в направлении ориентации макромолекул. Иными словами, это статическая разновидность колончатой мезофазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальное исследование структуры недавно синтезированных мембранных кремний- и германийсодержащих полимеров показало, что все они не являются истинно аморфными системами, т.е. стеклообразными жидкостями с наличием лишь ближнего порядка в упаковке цепей. В зависимости от химического строения, термической и деформационной предыстории, степень упорядоченности может значительно различаться от полимера к полимеру.

Самый высокий уровень порядка достигается для ПВТМС и несколько меньший для ПВТМГ, в виде формирования статической разновидности колончатой мезофазы, тогда как для обоих полиацетиленов этот процесс находится лишь на начальной стадии развития. Однако структура ПТМГП оказалась все же более развитой, чем у ПТМСП.

Возможно, именно вследствие относительно низкой, а точнее промежуточной между истинным кристаллом и истинной жидкостью плотностью упаковки полимерных цепей указанные материалы обладают тем необходимым почти идеальным сочетанием таких свойств, как селективность и проницаемость, что делает их незаменимыми при практическом использовании в качестве газоразделительных мембран. В связи с этим обстоятельством, хотелось бы высказать предположение о том, что поиск мембранных материалов для газоразделения целесообразно вести среди полимеров, обладающих структурой колончатой мезофазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7473.
2. *Наметкин Н.С., Хотимский В.С., Дургарьян С.Г.* // *Докл. АН РАН.* 1996. Т. 166. № 5. С. 1118.
3. *Платэ Н.А., Хотимский В.С., Тепляков В.В., Антипов Е.М., Ямпольский Ю.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 7. С. 1123.
4. *Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Семенов О.Б., Хотимский В.С., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 11. С. 2405.
5. *Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Волков В.В., Френкин Э.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 10. С. 2135.
6. *Wunderlich B., Mueller M., Grebowicz J., Baur H.* // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 87. P. 1.
7. *Keller A., Ungar G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. P. 1683.
8. *Антипов Е. М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1990.
9. *Litvinova E.G., Khotimsky V.S.* // *Prepr. II Int. Symp. "Progress in Membrane Science and Technology".* Enschede, The Netherlands, 1994. P. 57.
10. *Хотимский В.С., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Ребров А.И., Антипов Е.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 6. С. 949.
11. *Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Ребров А.И., Антипов Е.М., Хотимский В.С.* // Тез. докл. II Все-рос. Каргинского симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века" Черноголовка, 2000. Ч. 2. С. 45.
12. *Хотимский В.С.* Дис.... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1967.
13. *Антипов Е.М., Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1975. № 2. С. 214.
14. *Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Bakesev N.F.* // *Makromol. Chem.* 1976. B. 177. № 5. S. 1567.
15. *Fried J.R., Goyal D.K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 3. P. 519.
16. *Toy L.G., Freeman B.D., Spontak R.J.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 16. P. 4766.
17. *Debye P.* // *Phys. Z.* 1930. V. 31. P. 142.
18. *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М., Платэ Н.А.* // *Докл. РАН.* 2000. Т. 374. № 1. С. 74.

Comparative Study of the Structure of Membrane Si- and Ge-Containing Polymers

V. M. Polikarpov*, E. E. Antipov**, I. V. Razumovskaya**,
I. S. Bryantseva***, E. G. Litvinova***, M. V. Chirkova***,
Yu. M. Korolev***, V. S. Khotimskii***, and E. M. Antipov***

*Derzhavin Tambov State University,
ul. Internatsional'naya 33, Tambov, 392000 Russia

**Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119992 Russia

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The structure of a number of newly synthesized silicon- and germanium-containing glassy polymers promising as gas-separation membrane materials was studied by X-ray diffraction, DSC, and some additional techniques. It was first shown that, for poly(vinyltrimethylgermane), similarly to its silane analog, a columnar mesophase, to put it more precisely, its static kind, is the highest form of ordering. As opposed to these two polymers, silicon- and germanium-containing disubstituted poly(acetylenes), poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne], are incapable of forming the columnar mesophase with a two-dimensional pseudohexagonal packing of centers of conformationally disordered chains. It was discovered that these polymers exhibit a metastable pseudoamorphous structure in which the process of mesophase development has already begun but it cannot be completed because of the high glass transition temperature of the polymer that exceeds a temperature corresponding to the onset of its active thermal degradation. The level of ordering in these polymers depends on the polymerization conditions and the chemical structure of the initial monomers. With respect to the decreasing level of ordering, the polymers under examination may be arranged in a sequence: poly(vinyltrimethylsilane), poly(vinyltrimethylgermane), (poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne]), and poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne].