

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-ДИХРОИЗМ В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА

© 2004 г. В. Л. Ходжаева, В. Г. Заикин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 22.05.2003 г.

Принята в печать 06.07.2003 г.

Исследован ИК-дихроизм в растянутых пленках поли-1-триметилсилил-1-пропина при степени растяжения до 50%. Зависимость дихроичных отношений полос поглощения от степени растяжения пленки указывает на то, что ориентирование макромолекул в направлении вытяжки происходит без конформационных превращений в основной цепи в процессе растяжения. Сделан вывод об определяющей роли мелкомасштабной подвижности  $\gamma$ -типа в деформировании полимера.

Исключительно высокие параметры газопроницаемости поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП) обусловлены структурными особенностями полимера [1, 2]. Объемные заместители препятствуют сопряжению чередующихся двойных связей в основной цепи и межмолекулярной упорядоченности. Жесткая полимерная цепь состоит из спиральных последовательностей, прерываемых фрагментами цепей с нерегулярной структурой [3]. Такое сочетание структурных факторов определяет аморфность полимера и большой свободный объем. Вместе с тем исследование механических свойств ПТМСП при растяжении пленок до предельного удлинения около 70% показало, что модули упругости ПТМСП находятся между модулями типичных стеклообразных и каучукоподобных полимеров [4, 5], а зависимость напряжения от удлинения для этого полимера носит монотонный характер. Совершенно очевидно, что при растяжении пленки ПТМСП должно происходить ориентирование его макромолекул. Однако оно до сих пор не исследовалось.

В настоящей работе для изучения растянутых пленок ПТМСП применен метод ИК-дихроизма. Как известно, этот метод позволяет характеризовать тип и степень ориентации молекул. Кроме того, он необходим для определения важного для

отнесения полос спектрального параметра – поляризации колебаний.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПТМСП со статистическим расположением звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации и соотношением этих звеньев 40:60 синтезировали с применением каталитической системы  $TaCl_5$ –триизобутилалюмоксан и очищали по ранее описанной методике [6]. Образец имел температуру стеклования выше 200°C и характеристическую вязкость 5.5 дL/g. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–200 см<sup>-1</sup> на фурье спектрометре АФ-1 производства Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН (предельное разрешение 1 см<sup>-1</sup>, точность определения волновых чисел 0.1 см<sup>-1</sup>) и спектрофотометре “Specord M-80”, “Carl-Zeiss”, Jena. Температурные измерения спектров проводили в терmostатируемой вакуумируемой кювете в диапазоне температур 20–180°C при точности терmostатирования ±1°C.

Образцы ПТМСП исследовали в виде пленок толщиной 10–40 мкм, полученных из раствора в толуоле (концентрация  $c = 0.5\%$ ). Пленки размером 20 × 10 × 0.030 мм подвергали одноосному растяжению со скоростью 1 мм/мин с помощью устройства для растяжения пленок, предназначенного для кюветного отделения спектрометра. Интенсивность полос измеряли при двух положениях поляризатора: при ориентации электричес-

E-mail: Khodzhaeva@ips.ac.ru (Ходжаева Валентина Леонидовна).

кого вектора излучения параллельно  $A_\pi$  и перпендикулярно  $A_\sigma$  направлению растяжения пленки. Дихроичные отношения полос определяли как  $R = A_\pi : A_\sigma$ , а их интенсивность вычисляли по формуле  $A = D\Delta v_{1/2}$ , где  $D$  – оптическая плотность в максимуме полосы,  $\Delta v_{1/2}$  – полуширина полосы поглощения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предельное удлинение исследованных нами пленок ПТМСП при растяжении на воздухе при комнатной температуре и в воде при 90°C составило 47 и 53% соответственно, что несколько ниже, чем сообщалось ранее [4, 5]. Такое различие в значениях предельного удлинения пленок ПТМСП, вероятно, определяется различием в микроструктуре и ММР образцов, полученных разными способами.

На рис. 1 представлены спектры в поляризованном свете, а в табл. 1 – спектральные характеристики одноосно растянутой на 50% пленки ПТМСП. В табл. 1 приведено отнесение полос, основанное на поляризационных измерениях и литературных данных [7, 8], которое характеризует преимущественный вклад колебания в поглощение на данной частоте. Для достаточно изолированных полос даны значения дихроичных отношений. Полосы поглощения, вызванные преимущественно валентными скелетными колебаниями C=C и C–C в основной цепи (1560 и 1030 см<sup>-1</sup>) имеют параллельный дихроизм; полосы, относящиеся к колебаниям  $v_s$  (Si–C) (636 см<sup>-1</sup>) и  $\delta$ (C–Si–C) (372 см<sup>-1</sup>), – перпендикулярный. Это свидетельствует об ориентации полимерных цепей в направлении вытяжки. Дихроичные отношения большинства полос триметилсилильной группировки близки к единице вследствие различной ориентации Si-метильных групп относительно направления растяжения пленки.

На рис. 2 представлены значения дихроичных отношений для полос с параллельным и перпендикулярным дихроизмом в зависимости от степени растяжения пленки  $E$ . Как видно, зависимости  $R$  от  $E$  характеризуются отсутствием резких изменений, которые могли бы указывать на существенные структурные перестройки в процессе растяжения.

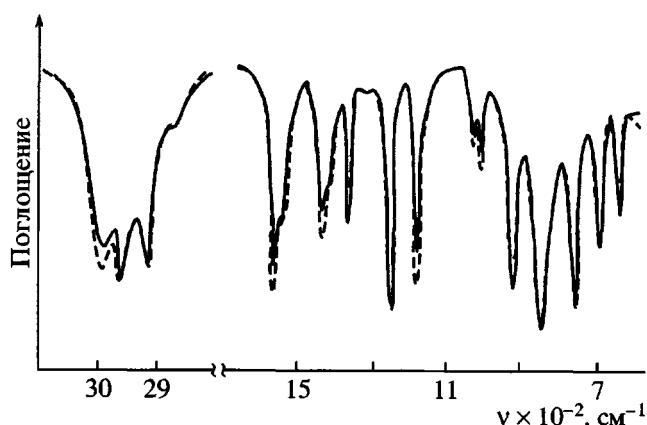


Рис. 1. ИК-спектр в поляризованном свете пленки ПТМСП, растянутой на 50%, при ориентации электрического вектора излучения параллельно (штриховая кривая) и перпендикулярно (сплошная) направлению вытяжки.

Известно, что ориентационные свойства полимеров в значительной степени определяются внутренней подвижностью элементов полимерной цепи, обнаруживаемой, в частности, по темпе-

Таблица 1. Полосы в ИК-спектре растянутой на 50 % пленки ПТМСП

Колебание	$\nu, \text{ см}^{-1}$ , поляризация, $R$
$v_{as}(\text{CH}_3-\text{C})$	2988, с., $\pi$
$v_{as}(\text{CH}_3-\text{Si})$	2957, с., 1.0
$v_s(\text{CH}_3-\text{Si})$	2907, с., 1.0
$v_s(\text{CH}_3-\text{C})$	2854, ср., 1.0
$v(\text{C}=\text{C})$	1562, с., 1.21
$\delta_{as}(\text{CH}_3-\text{C})$	1432, ср., $\pi$ , 1.16
$\delta_{as}(\text{CH}_3-\text{Si})$	1409, ср., $\pi$
$\delta_s(\text{CH}_3-\text{C})$	1364, ср., $\sigma$ , 0.73
$\delta_s(\text{CH}_3-\text{Si})$	1257, 1246, с., 1.0
$v(\text{C}-\text{C}), \beta(\text{CH}_3-\text{C})$	1179, с., $\pi$ , 1.26
$v(\text{C}-\text{C})$	1030, ср., $\pi$ , 1.32
$v(\text{C}-\text{Si}), \rho_{  }(\text{CH}_3(\text{Si}))$	912, ср., $\sigma$ , 0.80
$\rho_{  }(\text{CH}_3(\text{Si}))$	850, 832, с., 1.0
$\rho_{\perp}(\text{CH}_3(\text{Si}))$	758, $\sigma$ , 749, $\pi$
$v_{as}(\text{Si}-\text{C}_3)$	685, ср., 1.0
$v_s(\text{Si}-\text{C}_3)$	636, ср., $\sigma$ , 0.66
$\delta_s(\text{C}-\text{Si}-\text{C})$	372, ср., $\sigma$ , 0.60

Примечание. Колебания  $\pi$  и  $\sigma$  – параллельные и перпендикулярные оси цепи соответственно,  $v$  – валентное,  $\delta$  – деформационное,  $\beta(\text{CH}_3)$  – маятниковое,  $\rho_{||}(\text{CH}_3(\text{Si}))$  и  $\rho_{\perp}(\text{CH}_3(\text{Si}))$  – маятниковые, параллельные и перпендикулярные оси симметрии третьего порядка триметилсилильной группы соответственно; с., ср. – сильная, средняя интенсивность.

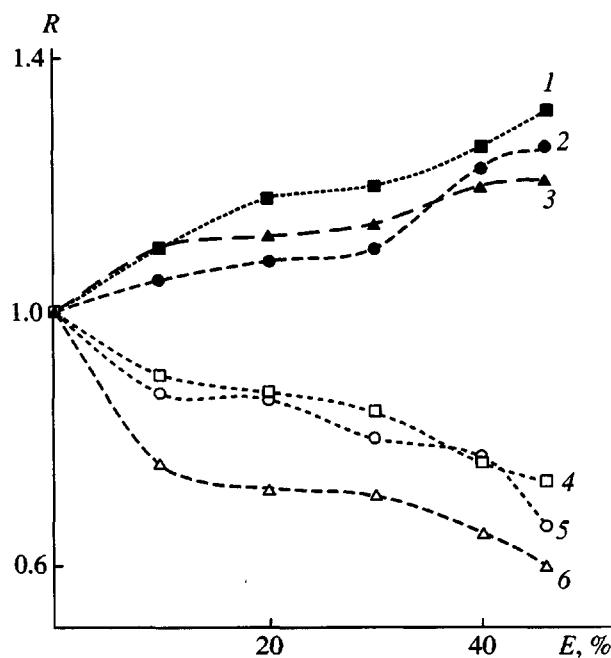


Рис. 2. Дихроичные отношения полос поглощения 1030 (1), 1180 (2), 1560 (3), 1364 (4), 636 (5) и 372 см<sup>-1</sup> (6) в зависимости от степени растяжения пленки ПТМСП.

турным изменениям ИК-спектров. С целью выявления элементов структуры, чувствительных к возможным конформационным превращениям в ПТМСП, нами получена температурная зависимость спектральных параметров неориентированных образцов. На рис. 3 показана зависимость оптической плотности полос от температуры. На

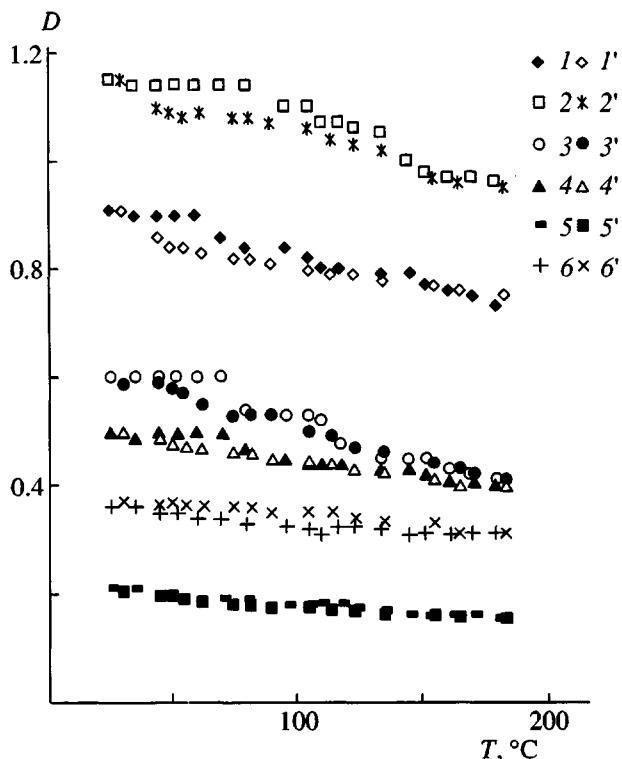


Рис. 3. Температурная зависимость оптической плотности полос 1180 (1, 1'), 1560 (2, 2'), 1430 (3, 3'), 1364 (4, 4'), 1030 (5, 5'), 636 см<sup>-1</sup> (6, 6'), полученная при нагревании (1–6) и охлаждении (1'–6') пленки ПТМСП.

фоне монотонного изменения  $D$ , связанного с температурными изменениями плотности вещества, для ряда полос на кривых  $D = f(T)$  имеются перегибы в области 60–80°C. В табл. 2 частоты

Таблица 2. Параметры полос поглощения в спектрах образцов ПТМСП

Колебание	$\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta(\Delta\nu_{1/2}), \%$	$\nu, \text{см}^{-1}$
	20°C	180°C			
	неориентированные образцы				ориентированный образец
$\nu(C=C)$	1562; 1556; 1540; 1532 (1562; 1556; 1545; 1531)	1553; 1542; 1535; 1527	-9	5.0	1563; 1558; 1538; 1532
$\delta_{as}(CH_3)$	1432.0 (1431)	1431	-1	0.2	1432
$\delta_s(CH_3)$	1364.7 (1363.5)	1365.2	+0.5	11.0	1365.2; 1364.8
$\nu(CC), \nu(C-CH_3), \beta CH_3$	1179.0 (1179.2)	1172.0	-7	12.0	1179.2; 1178.7
$\nu(C-C)$	1030.4	1027.4	-3	13.0	1030.6; 1030.3
$\nu(C-Si), \rho_{II}(CH_3(Si))$	912.0 (914.2; 908.0)	908	-5	13.0	912.9; 908.0
$\nu_s(Si-C_3)$	635.8 (635.6)	636.1	-0.3	5.0	636.0

Примечание. В скобках указаны значения частот в спектре раствора ( $c = 0.5\%$ ),  $\Delta\nu$  – разность частот максимумов полос в спектрах пленки, измеренных при 180 и 20°C. В случае сложных полос  $\Delta\nu$  приведены для главных максимумов.  $\delta(\Delta\nu_{1/2})$  – изменение полуширины полос:  $\delta(\Delta\nu_{1/2}) = [(\Delta\nu_{1/2})^{180} - (\Delta\nu_{1/2})^{20}] / (\Delta\nu_{1/2})^{20}$ .

максимумов полос, измеренные в спектрах неориентированной пленки при 180 и 20°C, сопоставлены с частотами в спектре пленки, ориентированной растяжением на 50%, и в спектре раствора ПТМСП в толуоле ( $c = 0.5\%$ ). Здесь же приведены также относительные уширения полос  $\delta(\Delta\nu_{1/2})$  в спектре пленки при 180°C. Увеличение полуширины полос отражает как небольшие изменения, связанные с тепловым движением молекул, так и существенные изменения иной природы. Следует отметить, что температурные изменения всех спектральных параметров ( $D$ ,  $v$  и  $\Delta\nu_{1/2}$ ) носят обратимый характер и воспроизводятся в повторном цикле нагревание–охлаждение. В табл. 2 представлены в основном полосы, чувствительные к изменению температуры. Относительно слабые температурные изменения параметров наблюдаются для полосы  $\nu_s(Si-C_3)$ , а также для других полос колебаний, локализованных в Si-метильной группе (1250, 850, 758, 685  $\text{cm}^{-1}$ ).

Из табл. 2 и рис. 3 следует, что наиболее значительные изменения спектральных параметров имеют место для полос скелетных колебаний основной цепи либо колебаний с участием атома углерода цепи (особенно это относится к смещениям полос). Наблюдаются два типа изменений – низкочастотные сдвиги полос на 9–3  $\text{cm}^{-1}$  и небольшие смещения (порядка 0.5  $\text{cm}^{-1}$ ) в низко- или высокочастотную область. Наиболее значительным является низкочастотный сдвиг полосы  $\nu(C=C)$ . Эта полоса состоит из нескольких сильно перекрывающихся полос, которые лучше разрешаются в спектрах ориентированных пленок ПТМСП в поляризованном свете, чем в спектрах неориентированных образцов.

На рис. 4 приведены фрагменты спектров растянутой на 50% пленки и неориентированного образца, спектры которого измерены в интервале 20–180°C. В спектре ориентированного образца видны четыре максимума с частотами 1563, 1558, 1538 и 1532  $\text{cm}^{-1}$ . Такая картина соответствует сложной структуре полимерной цепи ПТМСП, состоящей из *цис*-трансоидных, *транс*-цисоидных и *транс*-трансоидных конфигураций (*цис*-цисоидные структуры запрещены по стерическим причинам [2]). С ростом температуры происходит монотонное смещение всего комплекса полос  $\nu(C=C)$  в целом без заметного перераспределения интенсивностей компонент, которое могло бы быть связано с молекулярной подвижностью в ос-

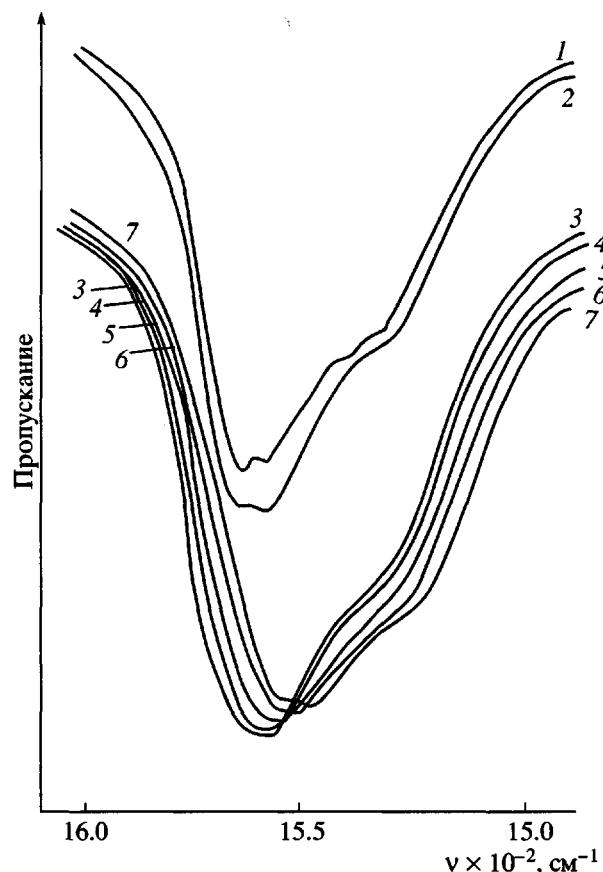


Рис. 4. Фрагмент спектра пленки ПТМСП, растянутой на 50% (1, 2) и недеформированной пленки (3–7). Спектры 1 и 2 измерены при комнатной температуре в поляризованном свете при ориентации электрического вектора излучения перпендикулярно (1) и параллельно (2) направлению вытяжки; спектры 3–7 измерены при 20 (3), 50 (4), 100 (5), 150 (6) и 180°C (7) в неполяризованном свете.

новной цепи. Такой же характер носит низкочастотный сдвиг полосы скелетного колебания цепи C–C.

Две другие полосы, претерпевающие существенное уширение и смещение – 1180 и 912  $\text{cm}^{-1}$ , относятся к колебаниям с участием атома углерода основной цепи. В первую вносят вклад колебания  $\nu(C-C)$  и  $\nu(C-CH_3)$ , вторая полоса является результатом кинематического взаимодействия колебаний  $\nu(C-Si)$  и  $\rho_{||}Si(CH_3)_3$  [7]. В спектрах ориентированной пленки частоты максимумов параллельной и перпендикулярной компонент этих полос, а также полосы, относящейся к колебанию  $\delta_s(CH_3-C)$ , различаются. При нагревании полоса  $\delta_s(CH_3)$  смещается в высокочастотную область на 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре ориентированного образца в

поляризованном свете параллельная компонента имеет частоту максимума на  $0.5 \text{ см}^{-1}$  больше и полуширину на  $0.5 \text{ см}^{-1}$  меньше, чем перпендикулярная. Эти изменения, вероятно, связаны с присутствием неразрешенных полос поворотных изомеров с небольшой разностью энергий, а смещение максимума и уширение полосы при вариации температуры на самом деле вызвано вращением связи  $\text{C}-\text{CH}_3$ .

Таким образом, общая картина температурной зависимости спектральных параметров неориентированных пленок ПТМСП характеризуется более значительными изменениями для полос, вызванных колебаниями в основной цепи, чем для полос, обусловленных колебаниями в боковых группах. Снижение интенсивностей указанных полос и их низкочастотный сдвиг, очевидно, не связаны с уменьшением влияния межмолекулярного взаимодействия при увеличении расстояния между молекулами по мере роста температуры. Этот вывод следует из того факта, что частоты максимумов полос в спектре пленки при  $20^\circ\text{C}$  и разбавленного раствора ПТМСП (толуол,  $c = 0.5\%$ ) практически одинаковы (табл. 2). Другая возможная причина подобных изменений – молекулярная подвижность вполне соответствует изменениям спектральных параметров группы  $\text{C}-\text{CH}_3$ . Вращательная подвижность связи  $\text{C}-\text{CH}_3$  в ПТМСП ниже температуры стеклования установлена также методом квазиупругого рассеяния нейtronов [9].

Что касается изменения параметров полос, вызванных колебаниями в основной цепи, то их трудно отнести к вращению вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ , так как с ростом температуры происходит смещение сложных полос в целом без перераспределения интенсивности их компонент. Такая ситуация согласуется с данными компьютерного моделирования молекулярной динамики ПТМСП: барьеры вращения вокруг связей  $\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}-\text{C}$  составляют 2.7, 23.4 [2] и 167–200 кДж/моль [2, 10] соответственно. Столь высокий барьер вращения вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ , очевидно, исключает возможность поворотной изомерии в основной цепи. Однако исследования пластической деформации полимерных стекол показали, что подвиж-

ность в боковых группах ( $\gamma$ -типа) во многих случаях трудно отнести к чисто вращательным движениям [11]. По-видимому, участием в этом типе подвижности атомов основной цепи можно объяснить существенные температурные изменения параметров ряда полос в спектре ПТМСП.

На основе полученных результатов можно заключить, что деформирование ПТМСП в стеклообразном состоянии, как и деформирование некоторых других полимерных стекол [11], осуществляется преимущественно мелкомасштабными движениями  $\gamma$ -типа.

Авторы выражают искреннюю признательность В.С. Хотимскому за любезно предоставленный образец ПТМСП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.
2. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinna I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 7. P. 721.
3. *Clough S.B., Sun X.F., Tripathy S.K., Baker G.L.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4264.
4. *Masuda T., Tang B.Z., Tanaka A., Higashimura T.* // Macromolecules, 1986. V. 19. № 5. P. 1459.
5. *Langsam M., Robeson L. M.* // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 1. P. 44.
6. *Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. (in press).
7. *Лазарев А.Н., Игнатьев И.С., Тенишева Т.Ф.* Колебания простых молекул со связями Si–O. Л.: Наука, 1980.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Kanaya T., Teraguchi M., Masuda T., Kaji K.* // Polymer. 1999. V. 40. № 26. P. 7157.
10. *Fried J.R., Goyal D.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 3. P. 519.
11. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.

**IR Dichroism of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Films****V. L. Khodzhaeva and V. G. Zaikin***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The IR dichroism of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) films stretched to a strain of 50% was studied. It was shown that the draw ratio of films affects the dichroic ratio of absorption bands, thereby indicating that macromolecules are oriented in the drawing direction and no conformational transformations take place in the backbone in the course of drawing. It was inferred that the small-scale mobility of the  $\gamma$ -type plays the deciding role in the polymer drawing.