

УДК 541.64:539.199:535.5

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЖЕСТКОСТЬ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА)¹

© 2004 г. А. Е. Грищенко*, В. С. Хотимский**, И. Н. Штеникова***,
Г. Ф. Колбина***, Е. Г. Литвинова**, М. В. Чиркова**, Н. А. Михайлова*

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

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

Поступила в редакцию 25.04.2003 г.
Принята в печать 29.09.2003 г.

Методом двойного лучепреломления в потоке исследована зависимость оптической анизотропии и термодинамической жесткости молекул поли-1-триметилсилил-1-пропина от соотношения цис- и транс-включений двойных связей C=C в молекулярную цепь. Оптическая анизотропия исследованных стереоизомеров оценена на основе принципа тензорной аддитивности поляризуемости связей. Показано, что существенные отличия в экспериментальных значениях оптических анизотропий полимеров обусловлены различиями в термодинамической жесткости макромолекул. Оценки термодинамической жесткости, полученные методом сопоставления экспериментальных и расчетных значений оптических анизотропий стереоизомеров, хорошо согласуются с аналогичными оценками на основе гидродинамических данных. Сделан вывод, что исследованные макромолекулы, синтезированные на различных катализаторах, являются двухкомпонентными системами, термодинамические свойства которых существенно различны.

В последние годы проявляется все больший интерес к вопросам, связанным со структурой и свойствами полимерных мембран [1]. Исследуются корреляции между параметрами массопереноса через мембранны и такими характеристиками, как свободный объем [2, 3], плотность упаковки молекулярных цепей [4, 5], сегментная подвижность, химическое строение [6] и т.д.

Особый интерес вызывают новые полимеры, синтезированные на основе производных ацетиленов [1]. Пленки, полученные из некоторых дигамещенных поликацетиленов, используются для производства высокоэффективных мембран, имеющих экстремально высокие параметры проницаемости для газов [1, 2, 6]. Обнаружены кор-

реляции между проницаемостью таких пленок и объемом боковых групп [7], конфигурацией основной цепи [8], ММ полимера, процессами старения и толщиной пленок [9]. Отмечено, что проницаемость полимерных пленок зависит от растворителей, из которых они изготавливаются [1].

Анализ экспериментальных результатов о проницаемости полимерных мембран приводит к выводу, что в конечном итоге их транспортные свойства есть функция конфигурации полимерной цепи и морфологии полимерного материала.

Можно ожидать, что существенным параметром, определяющим структуру и свойства полимерных мембран и пленок, является термодинамическая жесткость молекулярных цепей, характеризуемая размером статистического сегмента Куна [10–12]. Именно этот параметр определяет способность полимерных цепей к ориентационному упорядочению относительно друг друга и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 2000-00230).

E-mail: naimichailova@pobox.spbu.ru (Михайлова Наталья Алексеевна).

относительно межфазных границ. Несмотря на огромное число публикаций, посвященных изучению мембран, лишь некоторые из них [13] затрагивают вопросы молекулярной структуры полимера и ее влияния на проницаемость пленок, полученных из этого полимера.

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости оптической анизотропии и термодинамической жесткости молекул образцов поли-1-триметилсилил-1-пропина от соотношения *цис*- и *транс*-включений двойных связей C=C, составляющих молекулярную цепь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ДЛП в потоке и определяли характеристические вязкости $[\eta]$ образцов поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП) в тетрахлорметане (показатель преломления $n = 1.462$, вязкость $\eta_0 = 0.97 \times 10^{-2}$ г/см с, плотность $\rho_0 = 1.595$ г/см³) и тетрахлорэтане (показатель преломления $n = 1.497$, вязкость $\eta_0 = 1.73 \times 10^{-2}$ г/см с, плотность $\rho_0 = 0.95$ г/см³).

Образцы ПТМСП получали путем полимеризации ТМСП на катализитических системах пентахлоридов ниобия и тантала ($NbCl_5$ и $TaCl_5$). Полимеризацию ТМСП проводили в стеклянном реакторе, оборудованном магнитной мешалкой, термометром и вводом инертного газа. По навеске катализатора рассчитывали загрузку остальных компонентов. К раствору катализатора добавляли мономер при интенсивном перемешивании раствора в течение 24 ч. По окончании полимеризации желеобразную реакционную массу разбавляли шестикратным по объему избытком метанола. Высаженный полимер промывали чистым метанолом, растворяли в толуоле и переосаждали в метаноле. Полимер отфильтровывали на фильтре Шота, сушили на воздухе при комнатной температуре. Растворение, переосаждение и сушку полимера проводили еще раз. Полученный таким образом полимер дополнительно сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 8 ч до постоянной массы и определяли выход полимера.

Химическое строение макромолекул полимера изучали методом спектроскопии ЯМР ¹³C растворов ПТМСП в $CDCl_3$. Конфигурация исследованных образцов соответствовала структуре сополимера, составленного из мономерных остатков,

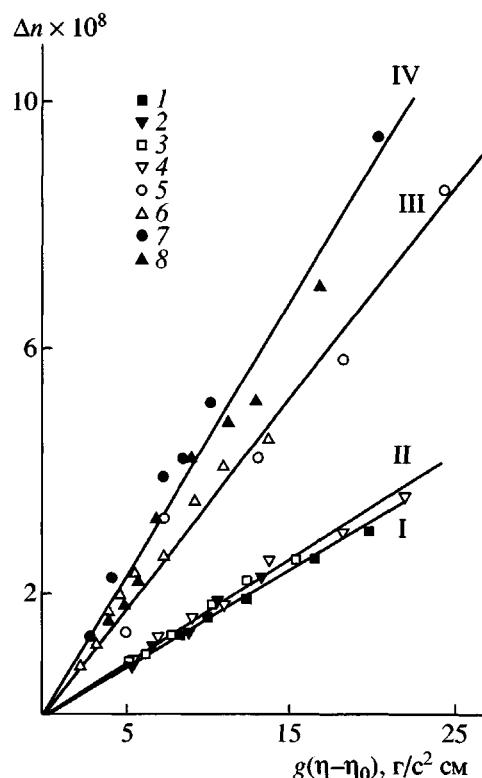


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для исследованных образцов ПТМСП. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице. Концентрация полимера $c \times 10^{-2} = 0.68$ (1), 0.40 (2), 0.53 (3), 0.79 (4), 0.104 (5), 0.047 (6), 0.12 (7) и 0.075 г/см³ (8).

находящихся в *цис*- и *транс*-конфигурациях двойных связей C=C.

Все растворы ПТМСП были молекулярно дисперсными. Выбор тетрахлорметана или тетрахлорэтана определялся не только растворимостью полимера, которая зависит от способа включения двойных связей C=C в молекулярную цепь и от катализатора, на котором получен полимер [1], но и близостью величин показателей преломления.

Величины ДЛП Δn измеряли с использованием динамооптиметра высотою ротора 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.029 см. Регистрацию ДЛП осуществляли визуально с помощью полутеневой методики [14].

На рис. 1 представлены зависимости Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ (g – градиент скорости потока раствора в зазоре динамооптиметра, η и η_0 – коэффициенты внутреннего трения раствора и растворителя). Эти зависимости оказались линейными, что позволило охарактеризовать свойст-

Оптические характеристики и равновесная жесткость молекул ПТМСП в тетрахлорметане и тетрахлорэтане

Образец	Катализатор	Содержание транс-изомера, %	[η], см ³ /г		$\Delta n/g(\eta - \eta_0) \times 10^{10}$, см с ² /г		$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³		$\langle \Delta a \rangle \times 10^{25}$, см ³	$A \times 10^8$, см	
			CCl ₄	C ₂ H ₂ Cl ₄	CCl ₄	C ₂ H ₂ Cl ₄	CCl ₄	C ₂ H ₂ Cl ₄		данныя работа	работа [16]
I	NbCl ₅	20	77	—	16	—	190	—	11.6	37	—
II	NbCl ₅	40	62	—	17	—	205	—	12.6	38	33
III	TaCl ₅	55	800	600	41	37	495	440	13.4	80	—
IV	TaCl ₅	65	—	420	—	43	—	520	13.8	90	80

ва растворов ПТМСП величинами оптического коэффициента сдвига $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$, численно равными тангенсу угла наклона полученных прямых [14].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов ПТМСП, различающихся содержанием *цис*- и *транс*-компонентов в основной цепи измеряли в вискозиметре Оствальда в тетрахлорметане и тетрахлорэтане.

Основные характеристики образцов, значения $[\eta]$ и оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численные значения характеристической вязкости ($[\eta] > 60$ см³/г) свидетельствуют о больших ММ молекул ПТМСП. Это позволяет моделировать исследуемые молекулы в растворах гауссовых клубками и дает возможность определить разность главных поляризумостей их статистических сегментов ($\alpha_1 - \alpha_2$) по формуле Куна [14]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где n_s – показатель преломления растворителя, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Показатели преломления n_s растворителей, в которых были выполнены измерения ДЛП (четыреххлористый углерод и тетрахлорэтан), близки к показателю преломления n_k ПТМСП (инкремент системы полимер–растворитель $\Delta n/\Delta c \leq 0.01$). Следовательно, оптический коэффициент сдвига

$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ определяется собственной анизотропией исследуемых макромолекул [14]. Значения ($\alpha_1 - \alpha_2$) приведены в таблице. Видно, что оптические коэффициенты сдвига и величины ($\alpha_1 - \alpha_2$) существенно зависят от стереохимической структуры основной цепи, т. е. от соотношения мономерных звеньев, находящихся в *цис*- и *транс*-конформациях. С увеличением содержания *транс*-изомеров в молекуле растет и оптическая анизотропия сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$).

Известно, что величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) связана с разностью главных поляризумостей мономерного звена Δa соотношением

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \Delta a A / \lambda \quad (2)$$

Здесь A – длина статистического сегмента, λ – величина проекции мономерного звена на направление основной цепи.

Формула (2) позволяет определить длину статистического сегмента A . Для этого необходимо оценить средние значения $\langle \Delta a \rangle$ для всех исследованных образцов ПТМСП, отличающихся соотношением *цис*- и *транс*-конформаций мономерных звеньев в цепи.

Воспользуемся принципом тензорной аддитивности поляризумостей связей и вычислим разности поляризумостей мономерных звеньев ПТМСП, находящихся в *цис*- и *транс*-конформациях. Из предположения равенства валентных углов между связями Si–C (рис. 2) следует вывод об оптической изотропности бокового радикала C–Si–(CH₃)₃. Тогда, пренебрегая вкладом связей C–H в оптическую анизотропию звена, разность главных поляризумостей Δa , звена, находящегося

в *транс*-конфигурации, можно вычислить следующим образом [11]:

$$\begin{aligned}\Delta a_t = \Delta a_{t1} - 1/2(\Delta a_{t2} + \Delta a_{t3}) &= \sum \Delta a_i F(\vartheta_i) = \\ &= (\Delta a^{C=C} + \Delta a^{C-C})(3 \cos^2 \vartheta - 1)/2 + \\ &+ \Delta a^{C-C}(3 \cos^2 \pi/2 - 1)/2 = 15.6 \times 10^{-25} \text{ (см}^3\text{)}\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь $\vartheta = 27^\circ 30'$; оптическая анизотропия связи $C=C \Delta a^{C=C} = 18.0 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [11]; оптическая анизотропия связи $C-C \Delta a^{C-C} = 18.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [11].

Оптическая анизотропия Δa_c мономерного звена, находящегося в *цис*-конфигурации (рис. 2б), может быть оценена на основании того, что оси (a_{c1}, a_{c2}) образуют с осями (a_{t1}, a_{t2}) угол $\beta = \vartheta = 27^\circ 30'$:

$$\begin{aligned}\Delta a_c = \Delta a_{c1} - (\Delta a_{c2} + \Delta a_{c3})/2 &= \\ &= \Delta a_t(3 \cos^2 \beta - 1)/2 = 10.6 \times 10^{-25} \text{ (см}^3\text{)}\end{aligned}\quad (4)$$

Исследованные образцы ПТМСП можно рассматривать как своеобразные сополимеры, компонентами которых являются мономерные остатки, находящиеся в *цис*- и *транс*-конфигурациях. Обозначим относительную концентрацию *транс*-изомеров в полимерной цепи через ϕ . Тогда, предполагая, что поляризуемость макромолекулы аддитивно складывается из поляризуемостей мономерных звеньев, среднее значение разности главных поляризуемостей звена $\langle \Delta a \rangle$ можно представить выражением

$$\langle \Delta a \rangle = \Delta a_c + \phi(\Delta a_t - \Delta a_c) \quad (5)$$

Используя эту формулу, можно найти значения $\langle \Delta a \rangle$ для всех исследованных стереоизомеров и по формуле (2) определить их термодинамическую жесткость.

Полученные таким образом значения $\langle \Delta a \rangle$ и длины статистических сегментов A представлены в таблице.

Видно, что высокие значения оптической анизотропии стереоизомеров ПТМСП ($\alpha_1 - \alpha_2$) не могут быть объяснены увеличением удельной поляризуемости молекулярной цепи при ее обогащении *транс*-изомерами. Большая оптическая анизотропия и ее рост с повышением содержания мономерных звеньев, находящихся в *транс*-конфигурации, обусловлены увеличением числа мономерных единиц в статистическом сегменте молекулы ПТМСП. Следует отметить, что сделанные в настоящей работе оценки термодинамической жесткости молекул ПТМСП хорошо согласуются

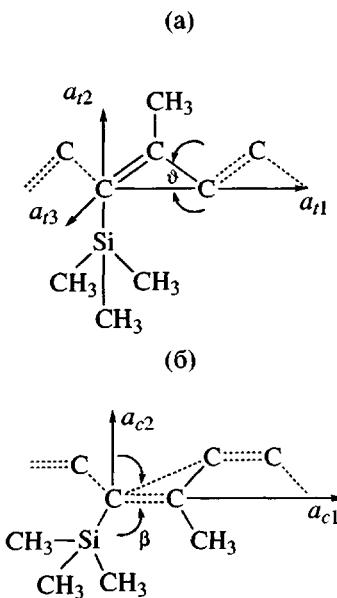


Рис. 2. К расчету разности поляризуемостей мономерных звеньев, находящихся в конфигурациях *транс*- (а) и *цис*- (б). Пояснения в тексте.

с независимыми оценками, полученными на основании гидродинамических исследований этих же полимеров [15, 16]. Определенная из гидродинамических данных длина статистических сегментов двух стереоизомеров ПТМСП (по результатам работы [16]) представлены в таблице.

Хорошая корреляция оценок длины сегмента Куна A , полученных разными методами, подтверждает надежность использованного в настоящей работе метода для количественного определения размера статистического сегмента A .

Таким образом, исследованные макромолекулы ПТМСП, синтезированные на различных катализаторах, являются двухкомпонентными системами, содержащими фрагменты, существенно различающиеся по термодинамической жесткости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что пленки из поли-1-триметилсилил-1-пропинов характеризуются экстремально высокими показателями проницаемости для газов. Однако в научной литературе в настоящее время отсутствует четкое объяснение этого экспериментального факта [1, 17].

Результаты настоящей работы, как и выводы работы [13], могут служить основой для объяснения на молекулярном уровне аномальных транспортных свойств пленок ПТМСП. Несмотря на гомогенное химическое строение его цепей,

ПТМСП по сути является сополимером, состоящим из двух компонентов с разными термодинамическими свойствами. Такие полимерные системы, как правило, обнаруживают склонность к микрофазовому расслоению, являющемуся следствием агрегации однородных полимерных блоков [18]. Результат такого расслоения – образование доменов, сложенных из жестких блоков, погруженных в матрицу, образованную молекулярными цепочками более гибких блоков. Такая морфология полимерного материала создает предпосылки для высокой проницаемости пленок, приготовленных из этого материала, по отношению к малым молекулам. При этом можно ожидать уменьшения проницаемости поверхностных слоев полимерных пленок в связи с увеличением ориентационного порядка фрагментов цепей в этих слоях [10–12]. Данное обстоятельство может служить причиной заметной зависимости проницаемости полимерных пленок от их толщины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinna I. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 3. P.721.
2. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi V.V., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Y.P. // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60. № 1. P. 13
3. Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B. // *Macromolecules*. 1992. V.27. № 20. P. 5839.
4. Fried Y.R., Goel D.K. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1998. V.36. № 3. P. 519.
5. Ichiraka Y., Stern S.A., Nakagava T. // *J. Membr. Sci.* 1987. V. 34. № 1. P. 5.
6. Stern S.A. // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 94. № 1. P. 1.
7. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
8. Costa G., Grossi A., Sacchi M.C., Stein P.C., Zetta L. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 10. P. 2858.
9. Грищенко А.Е., Хотимский В.С., Михайлова Н.А., Зайцева И.И., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1325.
10. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
11. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
12. Pavlov G.M., Grishchenko A.E. // *Biootechnology and Genetic Engineering Reviews*. 1999. V. 16. P. 347.
13. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В., Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1 2. С. 1973.
14. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
15. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1569.
16. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 25. № 8. С. 1334.
17. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999.
18. Ношей А., Мак-Грам Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.

Optical Anisotropy and Thermodynamic Rigidity of Poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] Stereoisomers

A. E. Grishchenko*, V. S. Khotimsky, I. N. Shtennikova***, G. F. Kolbina***,
E. G. Litvinova**, M. V. Chirkova**, and N. A. Mikhailova***

*Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

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

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

Abstract—The optical anisotropy and thermodynamic rigidity of poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] molecules in relation to the ratio of cis and trans configurations of C=C bonds in the backbone were studied by the flow birefringence technique. The optical anisotropy of the stereoisomers of interest was estimated in terms of the concept of bond polarizability tensor additivity. It was demonstrated that a significant discrepancy in the experimental values of optical anisotropy of polymers is associated with different thermodynamic rigidities of their macromolecules. The values of thermodynamic rigidity evaluated by comparing the experimentally measured optical anisotropy of stereoisomers and the calculation data are consistent with the analogous estimates based on hydrodynamic measurements. It was inferred that the macromolecules under examination, which were prepared using different catalysts, are two-component systems whose thermodynamic properties differ appreciably.