

УДК 541.64.535.3:539.199

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ СТЕРЕОБЛОКОВ В СТРУКТУРЕ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНОВ) И ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-1-ПРОПИНОВ)

© 2006 г. Н. П. Евлампиева*, А. В. Якиманский**, Е. И. Рюмцев*

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

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

Поступила в редакцию 13.04.2005 г.

Принята в печать 20.09.2005 г.

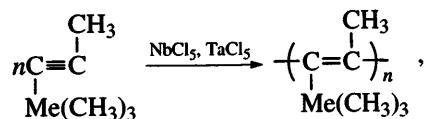
Равновесные электрооптические свойства (эффект Керра) растворов дизамещенных полиацетиленов поли(1-тритилсилил-1-пропина) и поли(1-тритилгермил-1-пропина) связаны с особенностями дипольной структуры этих полимеров, обусловленными частичной спирализацией их цепей. Предложена методика оценки длины последовательностей мономерных звеньев, находящихся в одной и той же пространственной конфигурации (стереоблоков), основанная на экспериментальном определении величины удельной постоянной Керра дизамещенных полиацетиленов. Оцененные электрооптическим методом размеры стереоблоков в цепях полимеров, синтезированных при использовании разных катализаторов и различающихся средним соотношением *транс*-*цис*-форм двойных углерод-углеродных связей, сопоставлены с данными РСА тех же полимеров в пленках. Полученные результаты хорошо согласуются друг с другом.

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийсодержащие и германийсодержащие 1,2-дизамещенные полиацетилены поли(1-тритилсилил-1-пропин) (ПТМСП) и поли(1-тритилгермил-1-пропин) (ПТМГП), синтезируемые с использованием каталитических систем на основе пентахлоридов ниобия и tantalа, обладают исключительно высокими характеристиками селективной газопроницаемости [1–3]. Это определяет практическую значимость указанных полимеров для использования в качестве высокоэффективных газоразделительных мембран в медицинской технике, безотходных химических технологиях, газодиагностике и других областях применения мембранных материалов.

Основная цепь этих полимеров образована чередующимися простыми и двойными углерод-углеродными связями, которые могут быть включены в последовательности мономерных звеньев,

растущих под действием катализатора, либо в *цис*-, либо в *транс*-конфигурациях.



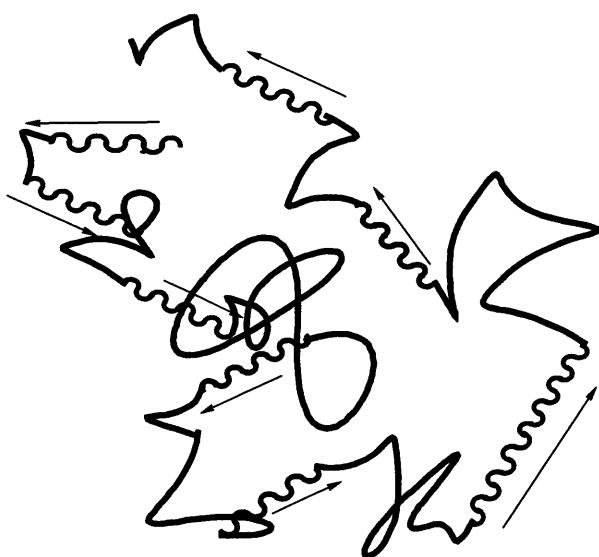
где Me = Si (ПТМСП) и Ge (ПТМГП).

За более чем двадцатилетний период, прошедший со времени опубликования работ [4, 5], привлекших внимание к пленкообразующим ПТМСП и их неординарным свойствам, были достигнуты значительные успехи в изучении молекулярных и морфологических особенностей указанных полимеров [1–7], усовершенствованы методы их получения [1] и разработаны методики синтеза аналогов ПТМСП – ПТМГП [8]. В частности, было установлено, что пленки ПТМСП (ПТМГП) отличаются высокой микропористостью вследствие большого свободного объема этих полимеров, обусловленного неоднородно-блочным строением макромолекулярных цепей с чередованием стереорегулярных блоков, образованных напри-

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

мер, только *транс*-конфигурациями связей C=C, и блоков нерегулярного чередования *цис*- и *транс*-форм двойных связей C=C в последовательностях мономерных звеньев [1]. Было показано, что участки цепей ПТМСП (ПТМГП) регулярного строения, содержащие одинаковые пространственные конфигурации мономерных звеньев (стереоблоки), образуют спиральные конформации, тогда как нерегулярные последовательности звеньев остаются статистически свернутыми. Вследствие этого указанные участки существенно различаются по термодинамической жесткости, что влияет на морфологию пленок, формирующихся в условиях двухфазности системы [9, 10].

Наши исследования электрооптических свойств молекул ПТМСП (ПТМГП) в растворах показали, что полярность стереоблоков в цепях полимеров значительно выше таковой для блоков, нерегулярных по структуре, в которых представлены и *цис*-, и *транс*-формы мономерных звеньев. Такой эффект связан с тем, что спиральная конформация стереоблоков приводит к накоплению продольной составляющей дипольного момента в направлении роста цепи, а статистически свернутые участки молекул остаются дипольно-неупорядоченными [9, 11–13]. Следствием этого является неоднородная дипольная структура цепей ПТМСП (ПТМГП), которая влияет и на свойства полимеров в целом.



Стрелками показаны направления постоянных дипольных моментов стереоблоков, которые близки к направлениям геометрических осей спи-

рализованных участков цепей. Действительно, в процессе формирования пленки большие по величине жесткие диполи стереоблоков ПТМСП (ПТМГП) стремятся к антипараллельной упаковке как наиболее энергетически выгодной и отталкиваются при сближении. Включение полярных стереорегулярных последовательностей мономерных звеньев в общую цепь, образованную спирализованными и неспирализованными фрагментами, должно препятствовать процессу диполь-дипольного взаимодействия стереоблоков как в рамках одной макромолекулы, так и межцепному взаимодействию при пленкообразовании. Поэтому значительное различие в дипольном упорядочении стереорегулярных и нерегулярных последовательностей в цепях ПТМСП (ПТМГП), как и различие в их конформационной жесткости, следует считать факторами, равно ответственными за особую морфологию пленок указанных полимеров, характеризующихся специфической микропористостью и большим свободным объемом.

В данной работе на примере ряда нефракционированных образцов ПТМСП и ПТМГП, отличающихся по среднему соотношению *транс*-*цис*-конфигураций связей C=C в составе полимеров, продемонстрирована возможность применения метода электрооптического эффекта Керра для определения деталей структуры цепей кремний-и германийсодержащих 1,2-дизамещенных полиацетиленов. Показано существенное отличие электрооптических характеристик образцов ПТМПС (ПТМГП), полученных в разных катализических условиях, определена средняя длина стереоблоков в их цепях и проведено сопоставление полученных оценок с имеющимися в литературе результатами рентгеноструктурного анализа пленок ПТМСП и ПТМГП, синтезированных в аналогичных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные в данной работе образцы ПТМСП-1, ПТМСП-2 с преимущественно *транс*-конфигурацией двойных связей C=C (табл. 1) были синтезированы с использованием каталитических систем на основе TaCl₅ согласно методикам [10]. Образцы ПТМГП-1, ПТМГП-2 (табл. 1) ранее были изучены гидродинамическими методами диффузии и седиментации [14]. Среднее соотношение *транс*-*цис*-форм двойных связей C=C в

Таблица 1. Молекулярные и электрооптические характеристики образцов ПТМСП и ПТМГП с разным средним содержанием транс-цис-форм связей C=C в составе полимеров

Образец	Катализатор	транс-цис C=C формы, %	$M \times 10^{-3}$	Растворитель	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	k'	$K \times 10^{10}$, см ⁵ /г (300 В) ²	Литература
ПТМСП-1	TaCl ₅	65 : 35	876	Толуол	6.74	0.38	20	Настоящая работа
ПТМСП-2	TaCl ₅	80 : 20	2000	Толуол	16.09	0.47	37	Настоящая работа
				CCl ₄	18.2	1.12	31	
ПТМСП-3	NbCl ₅	40 : 60	159	CCl ₄	0.96	0.41	2.1	[13]
ПТМСП-4	NbCl ₅	30 : 70	492	CCl ₄	1.05	0.35	2.1	[13]
ПТМГП-1*	NbCl ₅	36 : 64	280	Толуол	0.5	0.32	8.3	Настоящая работа
ПТМГП-2*	TaCl ₅	90 : 10	1560	CCl ₄	4.25	0.39	20	Настоящая работа

* Образец ПТМГП-1 не растворялся в CCl₄, а ПТМГП-2 – в толуоле, ММ этих образцов была определена в растворах в циклогексане [14].

составе ПТМСП-1, ПТМСП-2 и ПТМГП-1, ПТМГП-2 определяли методом ЯМР ¹³C, как описано в работах [8, 10].

Электрооптический эффект Керра в растворах полимеров в толуоле и CCl₄ изучали в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 1 мс в интервале изменения напряжения, подаваемого на ячейку Керра, 0 – 1 кВ. Для измерений использовали стеклян-

ную ячейку с плоскопараллельными титановыми электродами длиной 2 см и зазором между ними 0.05 см. Оптическое ДЛП, возникающее под действием электрического поля, регистрировали фотоэлектрическим способом с применением низкочастотной модуляции эллиптической поляризации света, согласно компенсационной методике измерения эффекта Керра [15]. В качестве источника света использовали Не-Не-лазер ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), компенсатором служила тонкая слюдяная пластина с собственной разностью фаз $0.01 \times 2\pi$.

В работе обсуждаются равновесные электрооптические свойства полимеров, которые принято характеризовать величиной 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 исследуемого вещества при концентрации c и в растворителе соответственно, E – величина напряженности электрического поля.

В растворах ПТМСП (ПТМГП) наблюдали положительный по знаку электрооптический эффект, пропорциональный квадрату напряженности электрического поля и превосходящий по величине вклад растворителя в наблюдаемое ДЛП. Рисунок 1 демонстрирует типичную зависимость величины ДЛП Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для растворов образца

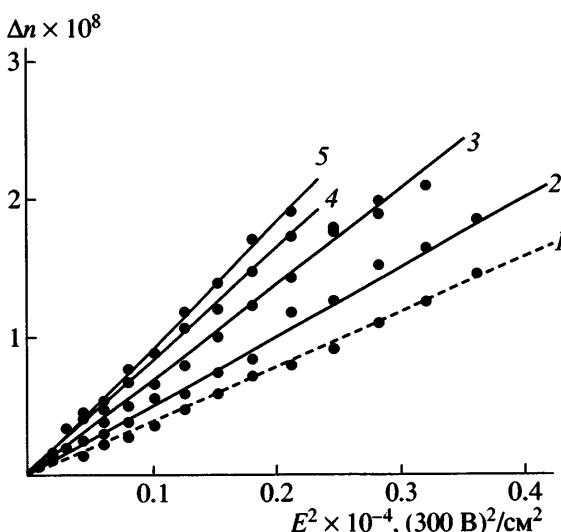


Рис. 1. Зависимость величины оптического двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для чистого растворителя (1) и для образца ПТМСП-1 при концентрации растворов в толуоле $c \times 10^2 = 0.063$ (2), 0.151 (3), 0.211 (4), 0.299 г/см³ (5).

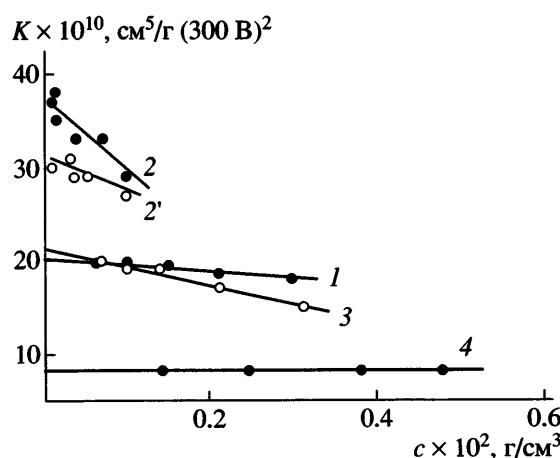


Рис. 2. Концентрационные зависимости величины удельной постоянной Керра K для образцов ПТМСП-1 в толуоле (1), ПТМСП-2 в толуоле (2) и CCl_4 (2'), ПТМГП-2 (3) в CCl_4 и ПТМГП-1 (4).

ПТМСП-1 в толуоле. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной постоянной Керра K исследованных в данной работе образцов в толуоле и CCl_4 . Экстраполированные к нулевой концентрации растворов значения K для ПТМСП-1, ПТМСП-2, ПТМГП-1, ПТМГП-2 в разных растворителях приведены в табл. 1, где также содержатся аналогично полученные ранее [12] величины удельных постоянных Керра для образцов ПТМСП и ПТМГП с иными, нежели у исследованных в данной работе, средними соотношениями *транс*-*цикло*-конфигураций связей $\text{C}=\text{C}$ в составе полимеров.

В табл. 1 также даны значения характеристической вязкости $[\eta]$ исследованных образцов, которые определяли по формуле Хаггинса [15]

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots, \quad (2)$$

где $\eta_{\text{уд}}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно, t и t_0 – времена течения раствора и растворителя в вискозиметре типа Оствальда, который использовали для измерений, k' – постоянная Хаггинса.

Рисунок 3 представляет зависимость $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ для образцов ПТМСП (ПТМГП) в толуоле и CCl_4 . Экспериментальные значения $[\eta]$ образцов ПТМСП-1, ПТМСП-2 были использованы для оценки их ММ по известному для системы ПТМСП–толуол соотношению типа Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 4.45M^{1.04}$ [5]. ММ образцов

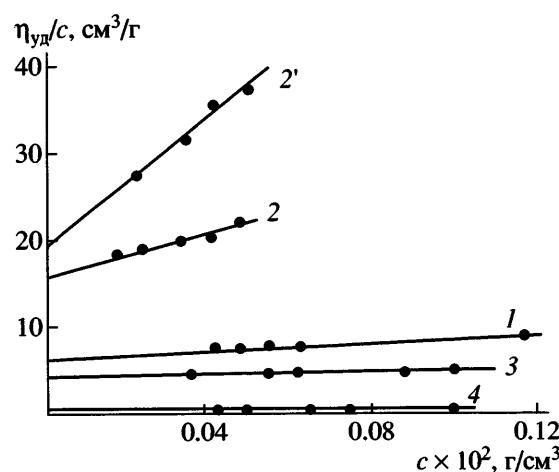


Рис. 3. Концентрационные зависимости величины $\eta_{\text{уд}}/c$ для образцов ПТМСП-1 в толуоле (1), ПТМСП-2 в толуоле (2) и CCl_4 (2'), ПТМГП-2 в CCl_4 (3) и ПТМГП-1 в толуоле (4).

ПТМГП-1, ПТМГП-2 была определена ранее диффузионно-седиментационным методом [14]. Величины M исследованных в работе образцов приведены в табл. 1.

Вискозиметрические и электрооптические измерения проводили при $(21 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

Квантово-химический полуэмпирический метод PM-3 [16, 17] использовали для анализа оптимальной конформации декамерных фрагментов полностью *цикло*-ПТМСП (ПТМГП) и полностью *транс*-ПТМСП (ПТМГП). Расчеты проводили, используя стандартную версию программы MORAC [16]. Никаких дополнительных приближений, кроме приближения NDDO, лежащего в основе метода PM-3, а также ограничений по симметрии при оптимизации геометрии декамеров ПТМСП (ПТМГП), не вводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в табл. 1 молекулярные характеристики образцов ПТМСП и ПТМГП, полученных с использованием разных катализаторов, позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, синтезированные с использованием одного и того же катализатора образцы ПТМСП и ПТМГП заметно различаются по гидродинамическим свойствам при близких ММ. Значения $[\eta]$ высокомолекулярных ПТМСП-2 и ПТМГП-2 (катализатор TaCl_5) в одном и том же растворите-

Таблица 2. Рассчитанные методом РМ-3 параметры полностью *транс*- и полностью *цис*-декамеров ПТМСП, их дипольные моменты μ , величины анизотропии оптической поляризуемости Δa и углы β между направлением дипольного момента и осью наибольшей оптической поляризуемости, длина проекции мономерного звена на направление роста цепи l и линейная плотность M_L

Декамер	Длина периода спирали, Å	Диаметр спирали, Å	μ , Д	Δa , Å ³	β , град	l , Å	M_L , г/моль см
<i>транс</i> -ПТМСП спираль 4 ₁	9.3	8.2	3.4	37.7	5.7	2.3	48.2
<i>цис</i> -ПТМСП спираль 3 ₁	5.4	9.5	4.0	34.9	6.4	1.8	62.2
<i>транс</i> -ПТМГП спираль 4 ₁	9.2	9.4	3.4	40.1	4.4	2.3	68.1
<i>цис</i> -ПТМГП спираль 3 ₁	5.6	9.9	3.6	37.2	5.5	1.9	83.9

ле СCl₄ различаются более, чем в 4 раза, что свидетельствует о более компактных размерах клубков ПТМГП в растворе. Это же справедливо и для близких по ММ образцов ПТМСП-3 и ПТМГП-1 (катализатор NbCl₅).

Во-вторых, очевидно, что катализитические системы на основе TaCl₅ позволяют синтезировать существенно более высокомолекулярные образцы обсуждаемых 1,2-дизамещенных полиацетиленов с преобладанием *транс*-конфигураций связей C=C в составе полимеров, тогда как катализитические системы на основе NbCl₅ не способствуют синтезу столь длинных цепей и позволяют получать образцы, в цепях которых в среднем больше *цис*-конфигураций связей C=C. Следовательно, последовательности *транс*-конфигураций мономерных звеньев, образование которых более вероятно при использовании TaCl₅ в качестве катализатора (и которые способны формировать спиральные конформации), могут ускорять процесс синтеза. Возможно, что *цис*-спиральные последовательности, образование которых тоже вероятно при применении катализатора NbCl₅, наоборот, затрудняют процесс роста цепей, что объясняет меньшую эффективность работы данного катализатора. Конечно, при взаимодействии катализатора с растущей полимерной цепью важны многие факторы, но пространственное расположение взаимодействующих групп всегда играет важную роль.

В связи с этим можно отметить следующее обстоятельство. Из анализа структуры ПТМСП (ПТМГП) квантово-химическим полуэмпирическим методом РМ-3 следует, что геометрические характеристики *транс*- и *цис*-спиралей полимеров различаются. Для последовательности мономер-

ных звеньев, находящихся в *транс*-конфигурациях, наиболее энергетически выгодными являются спиральные конформации в виде 4₁ спирали, когда четыре мономерных единицы формируют шаг спирали, а для *цис*-последовательности ПТМСП (ПТМГП) характерна более свернутая – 3₁ спираль, шаг которой образуют три мономерных звена. Результаты теоретического расчета параметров декамеров *транс*- и *цис*-ПТМСП (ПТМГП) приведены в табл. 2. Как видно, *цис*-блок из 10 мономерных звеньев имеет меньшую линейную протяженность (соответственно большую линейную плотность M_L), чем *транс*-блок, образованный таким же числом звеньев. Диаметры *транс*- и *цис*-спиралей также различны. При этом полярные (значения дипольного момента μ) и оптические свойства (анизотропия оптической поляризуемости Δa) двух типов декамеров очень близки.

В образцах ПТМСП (ПТМГП), получаемых с помощью TaCl₅ в качестве катализатора, содержится существенно большая доля *транс*-форм связей C=C. Однако, кроме этого, пока нет никаких свидетельств того, что формирование *транс*-последовательностей мономерных звеньев более выгодно по сравнению с *цис*-последовательностями, особенно в тех случаях, когда среднее соотношение *транс* : *цис* в образце близко к 50 : 50 (табл. 1, ПТМСП-3). Можно предположить, что при катализитическом синтезе ПТМСП (ПТМГП) статистически образуются спиральные участки цепей того и другого типа, что может только усиливать неоднородность структуры этих полимеров. Но, скорее всего, только *транс*-последовательности могут быть достаточно протяженными.

Главное отличие образцов ПТМСП (ПТМГП), синтезируемых на разных катализаторах, как уже было отмечено ранее [12, 13], состоит в том, что катализаторы влияют на среднюю протяженность стереоблочных участков в цепях указанных полимеров. Именно различие в средней протяженности спирализованных участков, на наш взгляд, приводит к тому, что гидродинамические методы фиксируют различие в равновесной жесткости цепей ПТМСП и ПТМГП, полученных на разных катализаторах. Применение разных катализаторов приводит к изменению средних соотношений *транс*-*цис*-конфигураций связей C=C в цепях дизамещенных полиацетиленов [4–6, 11, 14]. Очевидно, что чем протяженнее длина жестких стереоблочных включений, тем больше величина равновесной жесткости таких цепей в целом. Так, по данным работ [6, 11, 14] равновесная жесткость ПТМСП (ПТМГП), синтезированных при использовании TaCl₅, составляет 90–100 Å, тогда как та же характеристика образцов, полученных при использовании NbCl₅, не превышает 70 Å.

Проведенное подробное исследование электрооптических свойств фракций ПТМСП [9, 11] и ПТМГП [12] в гауссовой области ММ привело к заключению, что образцы, полученные как на катализаторе TaCl₅, так и на катализаторе NbCl₅, при довольно низкой неоднородности по ММ, неоднородны по длине стереорегулярных блоков, находящихся в спиральных конформациях в составе их цепей. Дело в том, что электрооптические свойства полимеров, дипольная структура которых соответствует модели, приведенной в начале статьи, зависят от числа и длины полярных жестких стереоблочных включений [11]. Данные табл. 1, где представлены экспериментальные величины удельных электрооптических постоянных Керра K образцов ПТМСП и ПТМГП подтверждают это. Наибольшие значения K характерны для образцов дизамещенных полиацетиленов, синтезированных с использованием TaCl₅ при максимальном (80–90%) содержании *транс*-конфигураций связей C=C в составе полимеров, т.е. для тех образцов, в которых наиболее вероятно образование протяженных *транс*-стереоблоков. Образцы ПТМСП-3, ПТМСП-4 и ПТМГП-1, полученные в присутствии NbCl₅, характеризуются не только меньшей ММ, равновесной жесткостью, но и существенно более низ-

кими значениями электрооптических постоянных Керра K (табл. 1). Используя наличие зависимости электрооптических характеристик дизамещенных полиацетиленов в растворах от протяженности стереоблочных участков в их цепях, можно предложить методику оценки средней длины стереоблоков ПТМСП (ПТМГП) из сопоставления расчетной и экспериментальной величины удельной постоянной Керра K этих образцов в растворах.

Полагая, что за электрооптические свойства ПТМСП (ПТМГП) в растворах главным образом ответственна ориентация жестких диполей стереоблоков под действием импульсного электрического поля, можно рассчитать значение K, пользуясь теоретическим соотношением [15]

$$K = \frac{\pi N_A (n_0 + 2)^2 (\epsilon_0 + 2)^2}{1215 k T n_0 M} \times \\ \times \Delta a \left[2 \Delta a + \frac{\mu^2}{kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] \quad (3)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, M – ММ независимо ориентирующегося фрагмента цепи, Δa и μ – величина его анизотропии оптической поляризуемости и постоянного дипольного момента, β – угол между направлением дипольного момента и осью наибольшей оптической поляризуемости выделенного фрагмента цепи, n₀, ε₀ – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость используемого растворителя.

Можно рассматривать, например, *транс*-стереоблоки в качестве независимо ориентирующихся фрагментов цепей ПТМСП (в данном случае важны Δa и μ стереоблоков, а они близки по величине как для *транс*-, так и для *цис*-стереоблоков, образованных одним и тем же числом мономерных единиц (табл. 2)). Тогда, используя формулу (3) и расчетные значения величин Δa, μ и β, для полностью оптимизированных методом РМ-3 фрагментов цепей разной длины (табл. 3), можно получить теоретическую зависимость K для ПТМСП (ПТМГП) от среднего числа мономерных звеньев в *транс*-стереоблоке. Графически такая теоретическая зависимость K = f(n), где n – число мономерных единиц в стереоблоке, для ПТМСП и ПТМГП представлена на рис. 4. Для исследованных в данной работе образцов

Таблица 3. Рассчитанные квантово-химическим методом PM-3 величины дипольного момента μ , анизотропии оптической поляризуемости $\Delta\alpha$ и угла β между направлением μ и осью наибольшей оптической поляризуемости для полностью оптимизированных соединений $H-[C(CH_3)=C(SiCH_3)_3]_n-H$, соответствующих блокам n -мерной последовательности мономерных звеньев ПТМСП, находящихся в *транс*-конфигурации

n	$\mu, \text{Д}$	$\Delta\alpha^*, \text{Å}^3$	β^{**}
1	0.180	3.563	67.1
2	0.591	3.799	21.5
3	0.946	6.484	8.7
4	1.126	8.075	7.2
5	1.479	10.837	7.8
6	1.840	16.120	8.2
7	2.302	22.021	7.6
8	2.612	27.294	2.7
9	3.042	31.795	2.9
10	3.430	37.668	4.4

* $\Delta\alpha = a_{xx} - (a_{yy} - a_{zz})/2$, где a_{xx} , a_{yy} и a_{zz} – главные значения тензора оптической поляризуемости, ось x направлена вдоль оси спирали (при $n \geq 4$).

** $\beta = \arccos(\mu_x/\mu)$, где μ_x – проекция дипольного момента на ось спирали (при $n \geq 4$).

ПТМСП-1 и ПТМСП-2 сопоставление экспериментальных и теоретических значений K позволило дать следующую оценку длины стереоблоков в их цепях: для образца ПТМСП-1 длина регулярной по-

следовательности *транс*-конфигураций мономерных звеньев составляет в среднем 23 мономерные единицы, а для ПТМСП-2 – 28 (рис. 4). В табл. 4 также приведена длина таких последовательностей в ангстремах, полученная как произведение числа мономерных звеньев в стереоблоке n на длину проекции мономерного звена на направление роста цепи (см. значения l в табл. 2).

За последние несколько лет были разработаны методики PCA пленок ПТМСП (ПТМГП), что является важным достижением, поскольку эти полимеры невозможно кристаллизовать, а процедура обработки рентгенограмм аморфных полимеров очень трудоемка [1, 18]. Опубликованные в работе [18] данные по рентгеновскому рассеянию в пленках образцов ПТМСП (ПТМГП), соответствующих по среднему содержанию *транс*-циклических связей С=С образцам, исследованным в настоящей работе, позволяют сделать некоторые сопоставления. В табл. 4 приведены результаты оценки средней длины стереоблоков из электрооптических исследований образцов ПТМСП-1, ПТМСП-2, ПТМГП-1, ПТМГП-2, ПТМСП-4 [13] и данные работы [18] по определению поперечника областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, т.е. средних размеров “псевдокристаллических” областей на фоне в целом аморфной структуры пленок ПТМСП (ПТМГП). Учитывая, что представленные в табл. 4 результаты характеризуют индивидуальные макромолекулы (эффект Керра в растворе) и упаковку макромолекул тех же полимеров в пленке (PCA), можно отметить полное соответствие средних размеров стереоблоков и размеров упорядоченных областей в пленках. Там, где стереоблоки длиннее, размеры областей когерентного рассеяния больше. Кроме того, сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что стереоблоки ПТМСП (ПТМГП), вероятно, могут способствовать дополнительному упорядочению окружающей их аморфной части полимера при пленкообразовании. Вследствие этого степень упорядочения ПТМСП (ПТМГП) в пленках в целом выше, чем у обычных аморфных полимеров [18].

В заключение следует отметить, что метод электрооптического эффекта Керра позволяет в течение 1 ч после приготовления раствора получить информацию о средней длине стереоблоков, сформировавшихся при каталитическом синтезе

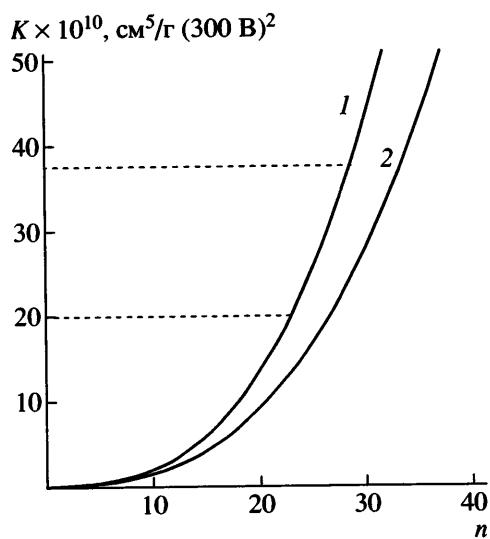


Рис. 4. Теоретическая зависимость величины постоянной Керра K от среднего числа мономерных звеньев n в стереоблоках с *транс*-конфигурациями связей С=С для ПТМСП (1) и ПТМГП (2) в растворах в толуоле.

Таблица 4. Размеры упорядоченных фрагментов ПТМСП (ПТМГП) по данным электрооптического эффекта Керра в растворах полимеров и метода PCA пленок [18]

Образец	Катализатор	Соотношение транс : цис, %	Среднее число мономерных звеньев в стереоблоке по данным эффекта Керра	Средняя длина стереоблоков по данным эффекта Керра, Å	Поперечный размер областей когерентного рассеяния по данным PCA, Å
ПТМГМ-1	NbCl ₅	35 : 65	19	36	45
ПТМГП-2	TaCl ₅	90 : 10	27	62	60
ПТМСП-4	NbCl ₅	30 : 70	8	15	35
ПТМСП-1	TaCl ₅	63 : 35	23	53	—
ПТМСП-2	TaCl ₅	80 : 20	28	65	—

в цепях ПТМСП (ПТМГП). По сравнению с затратами времени, необходимыми для оценки степени микрокристалличности этих полимеров рентгеноструктурным методом в пленках, электрооптический эффект Керра в растворах вполне можно рассматривать как экспресс-метод определения микроструктурных особенностей 1,2-дизамещенных полиацетиленов.

Авторы выражают благодарность В.С. Хотимскому и М.В. Чирковой за предоставление образцов для данного исследования, а также А.Е. Грищенко за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D., Pinna I. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 3. P. 721.
2. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
3. Odani H., Masuda T. // Polymer for Gas Separation / Ed. by Toshima N. New York: VCH, 1991.
4. Takada K., Matsuya H., Masuda H., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
5. Masuda H., Isobe E., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
6. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Plate N.A., Khotimsky V.S., Litvinova E.G. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 11. P. 2073.
7. Hirao T., Teramoto A., Sato T., Norisue T., Masuda T., Higashimura T. // Polym. J. 1991. V. 23. № 8. P. 925.
8. Хотимский В.С., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Антипов Е.М., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 949.
9. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Штенникова И.Н., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1169.
10. Чиркова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2004.
11. Евлампиева Н.П., Якиманский А.В., Павлов Г.М., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1699.
12. Евлампиева Н.П., Якиманский А.В., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 488.
13. Евлампиева Н.П., Павлов Г.М., Зайцева И.И., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Рюмцев Е.И. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 3. С. 370.
14. Павлов Г.М., Евлампиева Н.П., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Рюмцев Е.И., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 73. № 2. С. 291.
15. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
16. Stewart J.J.P. // J. Comput. Sci. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
17. Kurtz H.A. // Int. J. Chem. Quant. Chem. Symp. 1990. V. 24. P. 791.
18. Поликарпов В.М., Антипов Е.Е., Разумовская И.В., Брянцева И.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Королев Ю.М., Хотимский В.С., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 577.

An Electrooptical Method for Studying The Mean Length of Stereoblocks in Poly(1-trimethylsilyl-1-propynes) and Poly(1-trimethylgermyl-1-propynes)

N. P. Yevlampieva*, A. V. Yakimansky**, and E. I. Ryumtsev*

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

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

Abstract—It was shown that equilibrium electrooptical properties (the Kerr effect) in solutions of disubstituted polyacetylenes poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) are related to the dipole structure of these polymers that is associated with the partial spiralization of their chains. A method of estimating the length of monomer unit sequences occurring in the same spatial configuration (stereoblocks) was developed. This method is based on the experimental measurement of the specific Kerr constant of disubstituted polyacetylenes. The sizes of stereoblocks in polymer chains that were synthesized with the use of various catalysts and that differ in the mean ratio of *trans* : *cis* double C–C bonds, as estimated by the electrooptical method, were compared with the X-ray diffraction data on the same film polymers. There was a good agreement between the results obtained by both methods.

Сдано в набор 07.10.2005 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 12.12.2005 г.

Усл. кр.-отт. 6.7 тыс.

Тираж 270 экз.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Уч.-изд. л. 23.9

Бум. л. 12.0

Зак. 1001

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство “Наука”», 117997, Москва, Профсоюзная, 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6