

УДК 541.64:539.199:532.5

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННОГО АДДИТИВНОГО ПОЛИНОРБОРНЕНА<sup>1</sup>

© 2008 г. Н. П. Евлампиева\*, И. И. Зайцева\*, М. Л. Грингольц\*\*, П. П. Хлябич\*,  
Ю. В. Роган\*\*, Е. И. Рюмцев\*

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

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

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.  
Принята в печать 19.02.2008 г.

Методами поступательной изотермической диффузии и вискозиметрии исследованы семь образцов полинорборнена с триметилсилильными боковыми группами, полученных реакцией аддитивной полимеризации 5-триметилсилил-2-норборнена в присутствии каталитических систем ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NiCl)<sub>2</sub>–метилалюмоксан и нафтенат никеля–метилалюмоксан. Определены ММ, соотношения Марка–Куна–Хаувинка для коэффициентов диффузии  $D$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  образцов в толуоле при 25°C:  $D = 6.94 \times 10^{-4} M^{-0.61}$ ,  $[\eta] = 1.53 \times 10^{-3} M^{0.82}$ , а также равновесная жесткость цепей полимера  $A = 47 \pm 9$  Å. Конформационные особенности кремнийсодержащего полинорборнена проанализированы квантово-химическим полуэмпирическим методом РМ3 на основе моделирования декамерных фрагментов его цепей. По особенностям микроструктуры и величине равновесной жесткости полученный указанным выше способом аддитивный политриметилсилилнорборнен близок к политриметилсилилпропину, синтезируемому с использованием пентахлорида ниobia в качестве катализатора, что объясняет сходные мембранные газоразделительные свойства этих полимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные полинорборнены (ПНБ) известны как материалы, хорошо зарекомендовавшие себя для применения в электронике и оптоэлектронике [1]. Они имеют низкую диэлектрическую проницаемость, высокий показатель преломления, обладают высокой температурой стеклования (>300°C) и механической прочностью в пленках. Такое сочетание свойств привлекает внимание к этим полимерам уже более десяти лет [1–5]. На сегодняшний день разработаны различные способы каталитического синтеза как аддитивных (полимеризующихся без раскрытия норборненового цикла), так и метатезисных ПНБ (полимеризу-

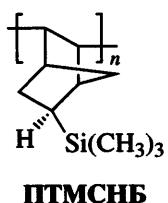
ющихся с раскрытием бициклической структуры). Введение различных функциональных групп в качестве заместителей атомов водорода норборненового цикла позволяет получать ПНБ с необходимыми или улучшенными в требуемом направлении качествами [1, 5].

Недавно было показано [6], что химическая модификация аддитивного ПНБ триметилсилильными боковыми группами –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в качестве заместителя у пятого атома углерода норборненового цикла придает пленкам этого полимера новые практически важные свойства, а именно, газопроницаемость и газоразделительную селективность, близкие по количественным параметрам к дизамещенному полиацетилену – политриметилсилилпропину (ПТМСП), наиболее широко используемому в настоящее время в производстве высокоэффективных газоразделительных мембран [7].

<sup>1</sup> Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32686).

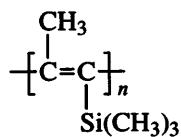
E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

## Аддитивный поли-5-триметилсилилнорборнен



**ПТМСНБ**

## и ПТМСП



относятся к разным классам полимеров, но несмотря на это оба соединения в пленках характеризуются близкими величинами свободного объема, типичными и для других полимеров, применяемых в мембранных технологиях [6–8].

Экспериментальное доказательство того, что массивные триметилсилильные боковые заместители вызывают уменьшение плотности и увеличение свободного объема пленок ПТМСНБ, было получено методом аннигиляции позитронов в сравнении с пленками аддитивных ПНБ, модифицированных другими боковыми группами [6]. Однако конкретные причины такого влияния триметилсилильных групп на свойства аддитивных ПНБ оставались в общем невыясненными, поскольку модифицированный ими ПНБ оказался полностью аморфным (подобно ПТМСП [7]) и поэтому трудно поддающимся детальному рентгеноструктурному анализу. ПТМСНБ не проявил и каких-либо явно выраженных особенностей в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C, которые были интерпретированы как более всего соответствующие атактической структуре его цепей [6].

Для изученного ранее ПТМСП было установлено, что существенное влияние на конформационные свойства его молекул и, как следствие, на свойства его пленок (в том числе, и на газоразделительные) оказывают равновесная жесткость и микроструктура (стереоблочность) цепей полимера, которые непосредственно проявляются в характеристиках индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах [7–9]. В связи с этим представляется актуальным экспериментальное определение равновесной жесткости, конформационных и других молекулярных характеристик

новых кремнийсодержащих ПНБ в растворах, а также их сравнение с соответствующими характеристиками молекул ПТМСП, которые исследовали в течение двух последних десятилетий [7–12]. Следует отметить, что в настоящее время свойства ПТМСНБ известны пока в основном в пленках и в массе [6].

С целью изучения особенностей строения молекул ПТМСНБ в данной работе был синтезирован и исследован в растворах методами вискозиметрии и поступательной изотермической диффузии [13] ряд образцов аддитивных ПНБ, химическая структура мономерного звена которых показана выше. Были определены ММ образцов и соотношения, связывающие характеристическую вязкость и коэффициент поступательной диффузии с ММ в гомологическом ряду ПТМСНБ в толуоле, а также равновесная жесткость (длина сегмента Куна) цепей этого полимера. Проведено компьютерное моделирование дегидратов ПТМСНБ полуэмпирическим квантовохимическим методом РМ3 в рамках программы МОРАС [14]. С использованием результатов моделирования осуществлен сравнительный анализ микроструктурных особенностей цепей ПТМСНБ и ПТМСП. Полученные закономерности и молекулярные параметры аддитивных кремнийсодержащих ПНБ сопоставлены с соответствующими зависимостями и молекулярными параметрами, определенными ранее для ПТМСП нами [9, 10] и другими авторами [7, 11, 12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера 5-триметилсилил-2-норборнена осуществляли путем высокотемпературной конденсации дициклопентадиена с винилтриметилсиланом по реакции Дильса–Альдера [15]. Полимеризацию данного мономера проводили по аддитивной схеме в присутствии каталитических систем ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NiCl)<sub>2</sub>–метилалюмоксан (МАО) и нафтенат никеля–метилалюмоксан (Ni(Nph)<sub>2</sub>/MAO) при комнатной температуре [16, 17]. Полученный полимер осаждали этанолом, подкисленным соляной кислотой (HCl : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 10), и сушили в вакууме при 90°C до постоянной массы, переосаждали из толуола этанолом и снова сушили в вакууме.

Согласно проведенному хроматографическому анализу, исходный мономер представлял со-

**Таблица 1.** Условия синтеза образцов ПТМСНБ, полученных аддитивной полимеризацией 5-триметилсилил-2-норборнена (ТМСНБ)

Образец	Каталитическая система	Мольное соотношение [Ni] : [MAO] : [ТМСНБ]	Продолжительность реакции, ч
1	( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NiCl) <sub>2</sub> -MAO	1 : 100 : 200	144
2	( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NiCl) <sub>2</sub> -MAO	1 : 100 : 1000	19
3	Ni(Nph) <sub>2</sub> -MAO	1 : 100 : 600	24
4	Ni(Nph) <sub>2</sub> -MAO	1 : 100 : 900	24
5	Ni(Nph) <sub>2</sub> -MAO	1 : 60 : 600	48
6	Ni(Nph) <sub>2</sub> -MAO	1 : 300 : 3000	24
7	Ni(Nph) <sub>2</sub> -MAO	1 : 500 : 4500	24

бой эквимольную смесь *эндо-* и *экзо*-изомеров. После полимеризации непрореагировавшим оставался в основном *эндо*-изомер мономера, следовательно, в составе полученных аддитивных ПТМСНБ должны преобладать звенья *экзо*-изомера 5-триметилсилил-2-норборнена с ориентацией связи C-Si в направлении седьмого углеродного атома, образующего мостиковую связь в норборненовом цикле, как показано выше.

В табл. 1 приведены условия синтеза ПТМСНБ, которые варьировались с целью получения образцов, различающихся степенью полимеризации. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C, ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектры полимеров, синтезированных с использованием близких по составу каталитических систем (табл. 1), различий не имели, что свидетельствовало об отсутствии существенных отличий в их микроструктуре и позволяло рассматривать полученные образцы как гомологический ряд.

Растворы образцов ПТМСНБ готовили при комнатной температуре в растворителях квалификации ч.д.а. без дополнительного перемешивания в течение 1–2 суток. В качестве растворителей использовали толуол и ТГФ со следующими характеристиками (при 25°C): плотность  $\rho_0 = 0.863 \text{ г}/\text{см}^3$ , вязкость  $\eta_0 = 0.550 \text{ сП}$  (толуол);  $\rho_0 = 0.888 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\eta_0 = 0.475 \text{ сП}$  (ТГФ). Кроме одного образца (табл. 1 и 2, образец 1), который не растворялся в ТГФ, остальные образцы хорошо растворялись в обоих растворителях. Гидродинамические исследования проводили при 25°C.

Поступательную изотермическую диффузию полимеров исследовали в толуоле в диффузометре Цветкова [13]. Диффузионную границу формировали подслащиванием раствора под растворитель и путем подслащивания раствора большей

концентрации под раствор меньшей концентрации. Особенности данного гидродинамического метода подробно описаны в работе [13], параметры установки приведены в работе [12].

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли из экспериментальных зависимостей квадрата дисперсии диффузионной кривой  $\sigma^2$  от времени, применяя затем экстраполяцию к нулевой концентрации с раствора  $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ . Коэффициенты диффузии  $D_0$  использовали для оценки радиуса гидродинамически эквивалентной сферы  $R_h$ , согласно уравнению Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT/(6\pi\eta_0 D_0), \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

Вискозиметрические измерения выполняли в толуоле и ТГФ в капиллярном вискозиметре

**Таблица 2.** Гидродинамические характеристики аддитивных ПТМСНБ

Образец	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$D \times 10^7, \text{ см}/\text{с}^2$	$dn/dc^*$	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$k'$
1	75	8.1	0.038	0.13/н.р	0.414/н.р
2	180	4.3	0.042	0.37/0.41	0.41/0.40
3	230	3.7	0.039	0.45/0.43	0.437/0.32
4	300	3.3	0.042	0.49/0.48	0.50/0.31
5	320	3.3	0.034	0.45/0.46	0.46/0.37
6	440	2.5	0.038	0.81/0.98	0.332/0.47
7	490	2.5	0.042	0.68/0.70	0.518/0.40

Примечание. В числителе – в толуоле при 25°C, в знаменателе – в ТГФ при 25°C.

\* Инкремент показателя преломления, определенный по данным диффузии.

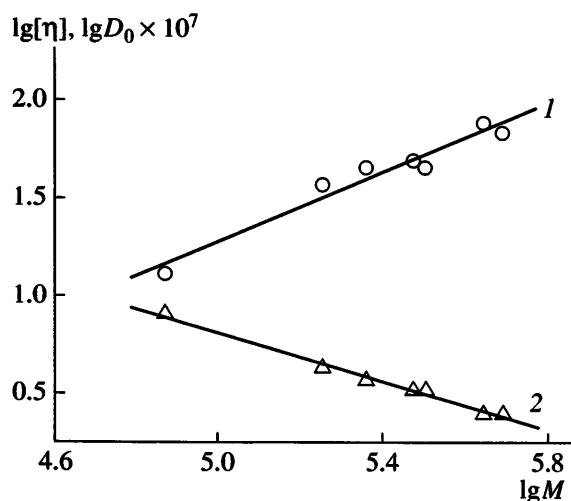


Рис. 1. Зависимости  $\lg[\eta]$  (1) и  $\lg D_0$  (2) от  $\lg M$  для исследованного полимер-гомологического ряда.

Оставльда со временем течения растворителей 89.2 и 79.0 с соответственно. Характеристическую вязкость полимеров  $[\eta]$  определяли по соотношению Хаггинаса  $\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' c$  [13], где  $k'$  – постоянная Хаггинаса.

Для двух образцов ПТМСНБ  $[\eta]$  измеряли при 16, 25 и 35°C и определяли их температурные коэффициенты вязкости  $\delta = d \ln[\eta]/dT$ .

ММ полимеров  $M_{D\eta}$  находили по формуле [13]

$$M_{D\eta} = (1/[\eta] D_0^3) (A_0 T / \eta_0)^3 \quad (2)$$

Здесь  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг  $K^{-1}$  моль $^{1/3}$  – типичное значение гидродинамического инварианта для подавляющего числа систем полимер–растворитель винилового ряда полимеров, к которым принадлежит и ПТМСНБ [13].

Полученные экспериментально значения  $[\eta]$ ,  $k'$ ,  $D_0$  и  $M_{D\eta}$  для исследованных образцов ПТМСНБ приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 2, образцы ПТМСНБ различались по значениям  $[\eta]$  и  $D_0$ . Расчет по формуле (2) показал, что  $M_{D\eta}$  образцов изменяется в интервале  $(75-490) \times 10^3$ , т.е. для данного гомологического ряда при вариации условий синтеза удалось получить семикратное изменение ММ.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости  $\lg[\eta] = f_1(\lg M)$  и  $\lg D_0 = f_2(\lg M)$  для исследованного полимер-гомологического ряда в толуоле при 25°C, из которых были получены соотношения типа Марка-Куна-Хаувинка, связывающие характеристическую вязкость  $[\eta]$  и коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  с ММ молекул ПТМСНБ:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1.53 \times 10^{-3} M^{0.82 \pm 0.13} \\ D_0 &= 6.94 \times 10^{-4} M^{-0.61 \pm 0.04} \end{aligned} \quad (3)$$

Аддитивный ПТМСНБ имеет необычное строение мономерного звена, содержащего семичленный норборненовый бицикл с мостиковым атомом углерода и боковой триметилсилильной группой, которая превосходит норборнен по объему. Однако по типу своей основной цепи он относится к полимерам винилового ряда, поэтому гидродинамические свойства молекул ПТМСНБ логично обсудить в сравнении не с ПТМСП, а, например, с полистиролом (ПС) – типичным представителем указанного ряда, содержащим циклические боковые группы.

При 25°C в том же растворителе (толуоле) и в соответствующем интервале ММ полистирол характеризуется соотношениями [18]

$$\begin{aligned} [\eta] &= 8.48 \times 10^{-3} M^{0.75} \\ D_0 &= 2.15 \times 10^{-4} M^{-0.53}, \end{aligned} \quad (4)$$

численные значения параметров в которых, как видно, близки по порядку величины значениям коэффициентов и показателей степени в соотношениях (3). Такое соответствие, конечно, не случайно и отражает сходство гидродинамического поведения молекул ПТМСНБ и ПС, несмотря на их структурные отличия.

Подтверждением сделанного вывода является аналогия вязкостных свойств ПТМСНБ и ПС в толуоле и ТГФ. Величины  $[\eta]$  образцов ПТМСНБ, экспериментально определенные в ТГФ и в толуоле, совпадают в пределах погрешности измерений (табл. 2). Точно такое же совпадение величин  $[\eta]$ , а следовательно, и размеров молекулярных клубков в ТГФ и толуоле, характерно и для ПС, что широко используется в хроматографии при градуировке по ПС-стандартам [19]. Таким образом, толуол и ТГФ близки по тер-

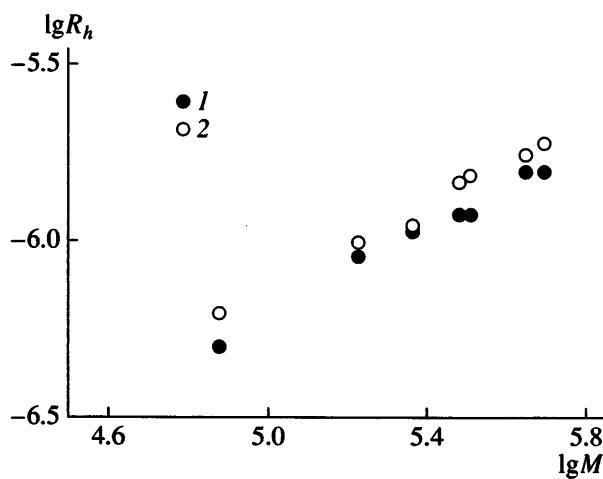


Рис. 2. Зависимость  $\lg R_h$  от  $\lg M$  для ПТМСНБ (1) и ПС (2) в толуоле.

модинамическому качеству для обоих полимеров и являются термодинамически хорошими растворителями как для ПС, так и для ПТМСНБ.

Полученные значения гидродинамических радиусов молекул ПТМСНБ  $R_h$ , рассчитанные по формуле (1) с использованием экспериментальных значений коэффициентов диффузии  $D_0$ , и для молекул ПС в том же интервале ММ, согласно второму из соотношений (4) (рис. 2), позволяют заключить, что гидродинамические объемы, занимаемые молекулами этих полимеров в растворе, тоже близки. Но это означает, что степень свернутости сравниваемых макромолекул, очевидно, различается. При равной ММ степень полимеризации ПТМСНБ меньше из-за различия ММ мономерного звена  $M_0$ . Она равна 166 для ПТМСНБ и 104 для ПС. Таким образом, цепь ПТМСНБ со степенью полимеризации  $P$  занимает в растворе примерно тот же объем, что и гораздо более длинная цепь ПС со степенью полимеризации, большей в ~1.5 раза ( $1.6 \times P$ ). Этот факт можно рассматривать как свидетельство повышенной жесткости цепей ПТМСНБ по сравнению с ПС. Об этом свидетельствует также отрицательный по знаку температурный коэффициент вязкости  $\delta = d\ln[\eta]/dT$ , экспериментально определенный для образцов 3 и 7, для которых в толуоле в интервале 16–35°C были получены значения  $\delta = -0.0026$  и  $-0.0025$  соответственно, тогда как для ПС и многих других гибкоцепных полимеров характерны положительные температур-

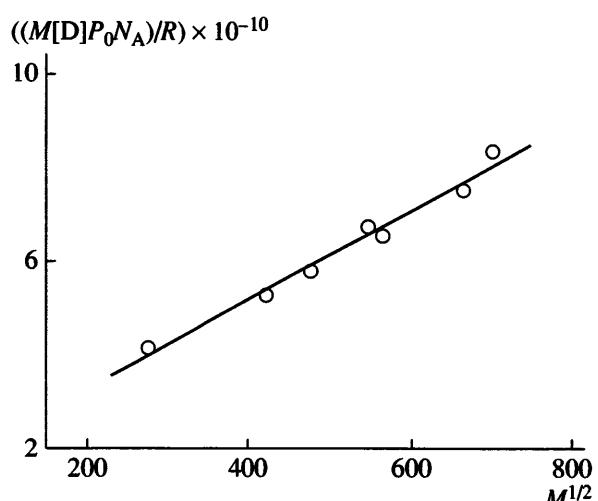


Рис. 3. Зависимость  $M[D]P_0/R$  от  $M^{1/2}$  для гомологического ряда ПТМСНБ.

ные коэффициенты вязкости. Как известно, отрицательный знак  $\delta$  указывает на преобладание влияния близкодействия (равновесной жесткости) по сравнению с эффектами дальнодействия (объемными эффектами) на формирование конформационных свойств макромолекул в растворах, что свойственно в основном жесткоцепным полимерам [13].

Полученные значения коэффициентов поступательной диффузии молекул ПТМСНБ позволяют определить длину статистического сегмента Куна  $A$ , которая является количественным параметром, характеризующим равновесную жесткость макромолекул. С этой целью обычно используют теоретические закономерности гидродинамических теорий растворов полимеров. Для системы полимер–термодинамически хороший растворитель можно использовать приведенное на рис. 3 построение, выполненное согласно теории Хирста–Штокмайера, которая описывает гидродинамическое поведение цепи, моделируемой червеобразным ожерельем [20]:

$$(M[D]P_0N_A)/R = (M_L/A)^{1/2}M^{1/2} + (M_L P_0/3\pi)(\ln(A/d) - \Phi(\epsilon)), \quad (5)$$

где  $[D] = D_0\eta_0/T$ ,  $P_0 = 5.11$  – гидродинамический параметр Флори,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A$  – длина сегмента Куна,  $d$  – гидродинамический диаметр цепи,  $M_L = M_0/\lambda = 66.4 \text{ \AA}^{-1}$  – ММ единицы длины цепи, определяемая отноше-

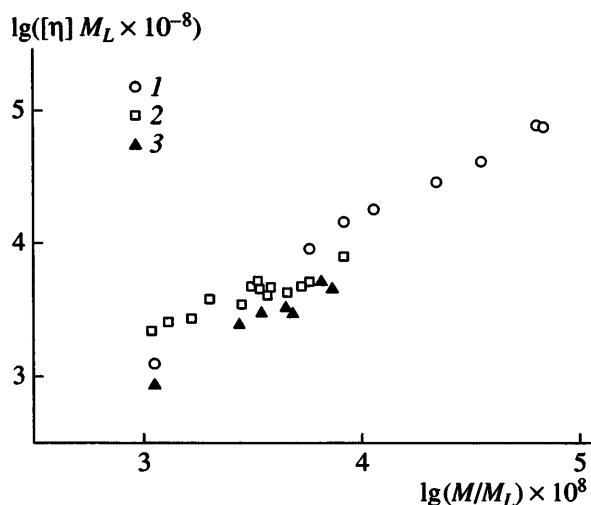


Рис. 4. Зависимость  $\lg([\eta] M_L)$  от  $\lg(M/M_L)$  для ПТМСП, синтезированного с использованием катализаторов  $TaCl_5$  (1),  $NbCl_5$  (2) и ПТМСНБ (3).

нием массы мономерной единицы  $M_0$  к длине проекции  $\lambda$  мономерного звена на направление цепи, которая в данном случае была взята равной  $2.5 \text{ \AA}$ , т.е. соответствующей типичным виниловым полимерам [20];  $\phi(\epsilon) = 1.43$  – численный параметр теории [21].

Полученное из наклона прямой  $(M[D]P_0N_A)/R = f(M^{1/2})$  (рис. 3) в соответствии с уравнением (5) значение равновесной жесткости для гомологического ряда ПТМСНБ составило  $A = (47 \pm 9) \text{ \AA}$ , что в 2.5 раза выше, чем для типично гибкоцепного ПС [20]. Это позволяет отнести исследованный полимер к классу полужестких цепных молекул. Численное значение длины сегмента Куна, полученное для ПТМСНБ, свидетельствует о том, что в его цепях в корреляционное взаимодействие вовлечены  $\sim 20$  соседних мономерных звеньев, тогда как у ПС близкодействие распространяется только на 8 мономерных единиц.

Отсекаемый зависимостью  $(M[D]P_0N_A)/R = f(M^{1/2})$  отрезок на оси ординат (рис. 3) связан с гидродинамическим диаметром  $d$  полимерной цепи (см. второе слагаемое в уравнении (5)). Оценка гидродинамического диаметра цепи ПТМСНБ из построения на рис. 3 не превышает  $5 \text{ \AA}$ , что хотя и соответствует структурно-геометрическому диаметру цепи ПТМСНБ –  $5.6 \text{ \AA}$ , однако должно рассматриваться как качественная оценка вслед-

ствие значительной погрешности из-за разброса экспериментальных данных.

На рис. 4 приведено нормализованное построение  $\lg([\eta] M_L)$  от  $\lg(M/M_L)$  для ПТМСНБ и ПТМСП, позволяющее различать эти полимеры по величине жесткости цепей. В работе [12] было показано, что ПТМСП, полученные на разных катализаторах, различаются по своей равновесной жесткости. Так, ПТМСП, синтезированный с использованием каталитической системы на основе пентахлорида тантала, характеризуется величиной  $A = (60–65) \text{ \AA}$ , тогда как ПТМСП, полученный на  $NbCl_5$  в качестве катализатора, имеет среднее значение длины сегмента Куна  $45 \text{ \AA}$ . Хорошо видно, что экспериментальные точки на рис. 4, относящиеся к образцам аддитивных ПТМСНБ, ближе к зависимости, соответствующей менее жесткому ПТМСП (катализатор  $NbCl_5$ ).

Таким образом, проведенное гидродинамическими методами исследование кремнийсодержащих ПНБ в растворах позволяет сделать однозначный вывод о том, что ПТМСНБ и ПТМСП по своим равновесным конформационным свойствам относятся к одному и тому же типу и являются полужесткими полимерами, статистический сегмент которых имеет порядок  $50 \text{ \AA}$ . Такая величина сегмента Куна для рассматриваемых полимеров объясняется разными причинами. У ПТМСП определяющий вклад в реализацию корреляционных взаимодействий вносит основная цепь, образованная чередующимися простыми и двойными углеродными связями [9], тогда как в качестве причины повышенной равновесной жесткости цепи ПНБ следует рассматривать стерические взаимодействия норборненовых циклов. Последнее следует из ряда работ, где методами молекулярной динамики было показано, что цепи ПНБ являются ротационно ограниченными и более кинетически жесткими, чем ПС [22, 23].

Сходство ПТМСП и ПТМСНБ в таком важном конформационном параметре, как равновесная жесткость, может быть подтверждено микроструктурными особенностями этих полимеров.

Оба рассматриваемых полимера являются статистическими в том смысле, что каталитический метод синтеза в обоих случаях не обеспечивает полностью регулярную структуру полимеров.

**Таблица 3.** Конформационные параметры декамеров ПТМСП и ПТМСНБ, полученные квантово-химическим полуэмпирическим методом РМЗ

Декамер	Конформация	Шаг спирали, Å	Диаметр спирали, Å	Литература
транс-ПТМСП	Сpirаль 4 <sub>1</sub>	9.3	8.2	[9]
цис-ПТМСП	Сpirаль 3 <sub>1</sub>	5.4	9.5	[9]
экзо-ПТМСНБ (“голова-к-хвосту”)	Сpirаль 4 <sub>1</sub>	6.0	18.5	Настоящая работа
экзо-ПТМСНБ (6 присоединений “голова-к-хвосту” + 4 присоединения “голова-к-голове”)	Сpirаль 6 <sub>1</sub>	9	13.5	Настоящая работа

Для ПТМСНБ, как уже было отмечено выше, характерна атактичность расположения триметилсилильных групп относительно основной цепи при их синтезе с применением каталитических систем, указанных в табл. 1 [6]. Для ПТМСП при разных методах получения в целом характерно (по данным РСА и спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C [24]) отсутствие достаточно длинных стереорегулярных только цис- или только транс-последовательностей двойных связей C=C основной цепи. Кроме того, регулярность цепей ПТМСП и ПТМСНБ может нарушаться присоединением мономерных звеньев “голова-к-голове” или “голова-к-хвосту”. Однако это не исключает возможности образования достаточно протяженных регулярных последовательностей мономерных единиц.

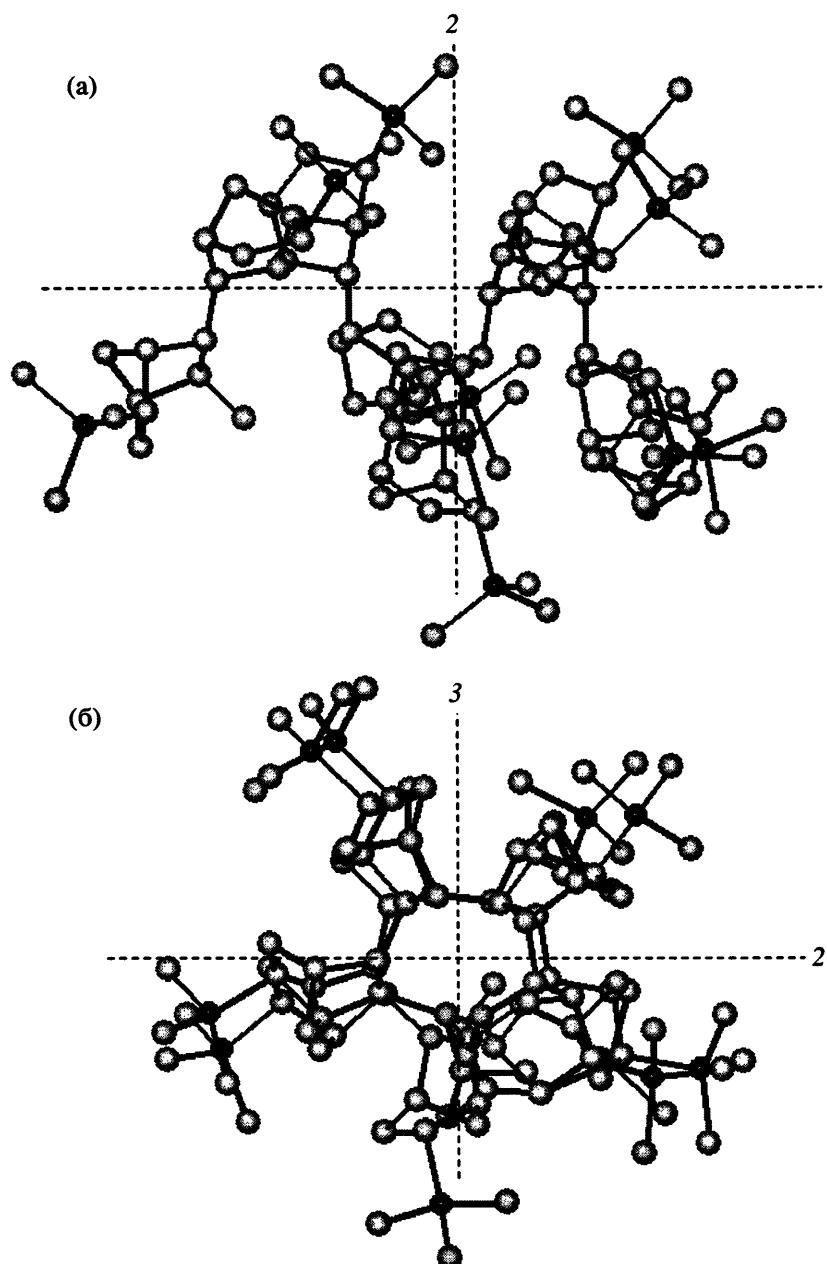
Так, в работе [9] было показано, что образцы ПТМСП, полученные на пентахлориде тантала и обладающие наилучшими характеристиками по газопроницаемости в пленках, могут содержать регулярные последовательности длиной 30–40 мономерных звеньев, образующие спирализованные участки цепей. В зависимости от того, только транс- или только цис-последовательности двойных связей C=C формируются при синтезе, для цепей ПТМСП характерны спиральные конформации 4<sub>1</sub> или 3<sub>1</sub> [9]. Оценка равновесной жесткости молекул ПТМСП хорошо коррелирует с оценкой длины регулярных последовательностей мономерных звеньев или стереоблоков, и более того, средняя длина стереоблоков, полученная разными методами, не превышает длину сегмента Куна из гидродинамических данных. Таким образом, равновесная жесткость является важным параметром, определяющим возможность проявления частичной стереорегулярности/атактичности в полимерах, только потенциально способных к ее проявлению за счет неодн-

родной микроструктуры, зависящей от метода синтеза.

Проведенное компьютерное моделирование регулярных декамерных последовательностей мономерных звеньев ПТМСНБ показало, что им тоже свойственны спиральные конформации, как и регулярным последовательностям мономерных звеньев ПТМСП. На рис. 5 приведена оптимизированная структура декамера ПТМСНБ, состоящая из присоединенных “голова-к-хвосту” экзо-мономеров и представляющая собой спираль 4<sub>1</sub>. Хорошо видно, что спиральные конформации ПТМСНБ, как и ПТМСП [9], обладают цилиндрической симметрией и имеют внутреннюю полость с диаметром ~2.5 Å.

В табл. 3 содержатся расчетные данные для регулярных декамерных модельных фрагментов цепей цис- или транс-ПТМСП и экзо-мономеров ПТМСНБ с указанием длины периода и диаметра соответствующих им спиральных конформаций. Для ПТМСНБ, как было сказано выше, моделировали декамер с присоединением мономерных звеньев “голова-к-хвосту” (“хвостом” считали группу –C–Si(Me)<sub>3</sub>), а далее в структуру этого декамера вводили включения мономерных звеньев “голова-к-голове”. В табл. 3 приведен результат моделирования декамера, имеющего состав 6 присоединений “голова-к-хвосту” + 4 присоединения “голова-к-голове”, который показывает, что нарушение регулярности присоединения мономеров “голова-к-хвосту” в цепи ПТМСНБ приводит к развертыванию исходно компактной спирали декамера с 10 присоединениями “голова-к-хвосту”, т.е. конформация становится близкой к конформации статистического клубка.

Сравнение представленных в табл. 3 конформационных параметров показывает, что ПТМСП образует спирали с меньшим диаметром, чем



**Рис. 5.** Модельная конформация декамера ПТМСНБ с присоединением мономерных звеньев “голова-к-хвосту” в двух проекциях: в направлении роста цепи (а) и перпендикулярно направлению роста цепи (б). Атомы водорода не показаны.

ПТМСНБ. Однако, несмотря на это различие в строении регулярных фрагментов цепей ПТМСП и ПТМСНБ длина проекций декамерных спиральных участков на направление роста цепи у этих полимеров очень близка и составляет  $\sim 20 \text{ \AA}$ . Следовательно, формирующиеся за счет корреляционных взаимодействий (т.е. равновесной жесткости) участки в спиральных конформациях для этих полимеров тоже должны быть близкой протяженности в направлении роста цепи. Учи-

тывая прогнозируемое теоретически конформационное сходство (табл. 3), можно предположить, что наличие в цепях рассматриваемых полимеров включений в виде зафиксированных при синтезе нескольких витков спирали должно приводить и к сходной морфологии пленок, например, для *цикло*-ПТМСП и *экзо*-ПТМСНБ – “голова-к-хвосту”, поскольку морфология пленок, в первую очередь, определяется микроструктурой цепей [8].

Таким образом, и на уровне микроструктурных особенностей цепи ПТМСП и ПТМСНБ обладают подобными чертами. Из проведенного сравнения становится понятна роль массивных групп  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в формировании при синтезе микроструктуры цепей ПТМСП и ПНБ. Она, очевидно, состоит в фиксации спиральных конформаций стереорегулярных участков (стереоблоков) в случае ПТМСП или же участков с однородной тактичностью в случае ПТМСНБ.

В целом показанное гидродинамическими и расчетными методами сходство молекулярных конформационных параметров цепей ПТМСП и ПТМСНБ, принадлежащих к разным классам полимеров, позволяет предположить, что модификация триметилсилильными боковыми группами и других стеклообразных полимеров, цепи которых частично образуют спиральные конформации, обусловленные тактичностью или стереоблочностью цепи, потенциально также может привести к созданию новых мембранных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. San Diego: Acad. Press, 1997.
2. *Grove N.R., Kohl P.A., Allen S.A.B., Jayaraman S., Shik R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 21. P. 3003.
3. *Kaminsky W., Bark A., Arndt M.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 47. № 1. P. 83.
4. *Kaminsky W.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
5. *Janiak C., Lassahn P.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2001. V. 166. № 2. P. 193.
6. *Finkelshtain E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Yu.V., Golenko T.S., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
7. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinna I.* // *Progr. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 5. P. 721.
8. *Odani H., Masuda T.* // *Polymer for Gas Separations / Ed. by N. Toshima.* New York: VCH, 1991.
9. *Евлампиева Н.П., Якиманский А.В., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 2. С. 376.
10. *Евлампиева Н.П., Якиманский А.В., Павлов Г.М., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1699.
11. *Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Plate N.A., Khotimsky B.C., Litvinova E.G.* // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 11. P. 2073.
12. *Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Michailova N.A., Rjumtsev E.I.* // *Polymer.* 2004. V. 45. № 4. P. 1159.
13. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
14. *Stewart J.J.P.* // *J. Computer-Aided Mol. Design.* 1990. V. 4. № 1. P. 1.
15. *Finkelshtain E.Sh., Makovetskii K.L., Yampolskii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I. Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.I., Yatcenko M.S., Plate N.A.* // *Makromol. Chem.* 1991. В. 192. № 1. С. 1.
16. *Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Стараникова Л.Э.* // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
17. *Finkelshtain E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M. L., Rogan Yu.V., Golenko T.S., Lakhtin V.G., Filatova M.P.* // *J. Mol. Cat.* 2006. V. 257. № 1–2. P. 9.
18. *Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut.* New York; London: Interscience, 1975.
19. *Hearst J.E., Stockmayer W.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
20. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
21. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
22. *Haselwander F.A., Heitz W., Krugel St. A., Wendorff J.H.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 18. P. 5345.
23. *Krugel S., Raubacher F., Wendorff J.H.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 5. P. 757.
24. *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.

## Hydrodynamic and Conformational Properties of Silicon-Substituted Addition Polynorbornene Macromolecules

**N. P. Yevlampieva<sup>a</sup>, I. I. Zaitseva<sup>a</sup>, M. L. Gringol'ts<sup>b</sup>, P. P. Khlyabich<sup>a</sup>,  
Yu. V. Rogan<sup>b</sup>, and E. I. Ryumtsev<sup>a</sup>**

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

*<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 11991 Russia  
e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru*

**Abstract**—Seven polynorbornene samples containing trimethylsilyl side groups that were prepared by the addition polymerization of 5-trimethylsilyl-2-norbornene in the presence of catalytic systems ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub>—methylaluminoxane and nickel naphthenate—methylaluminoxane have been studied by translational isothermal diffusion and viscometry. The molecular masses of the polymers are measured. Kuhn–Mark–Houwink equations for diffusion coefficient  $D$  and intrinsic viscosity  $[\eta]$  are determined for the polymer samples in toluene at 25°C:  $D = 6.94 \times 10^{-4} M^{-0.61}$  and  $[\eta] = 1.53 \times 10^{-3} M^{0.82}$ . The equilibrium rigidity of polymers chains is estimated as  $A = 47 \pm 9 \text{ \AA}$ . The conformational features of the silicon-containing polynorbornene are analyzed by the PM3 quantum-chemical semiempirical method on the basis of simulation of its decamer chain fragments. In terms of microstructure and equilibrium rigidity, the above-described addition poly(trimethylsilylnorbornene) is close to poly(trimethylsilylpropane) synthesized using niobium pentachloride as a catalyst. This finding explains similar membrane gas-separation properties of these polymers.