

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:535.3:539.199

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА АДДИТИВНОГО
ПОЛИ(5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА)

© 2019 г. Н. П. Евлампиева^{a,*}, М. В. Бермешев^b, О. С. Везо^a,
Е. В. Бермешева^{b,c}, А. И. Возняк^b, Р. О. Ким^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^cМосковский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
119991 Москва, Трубецкая ул., 8, Россия

* e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.07.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Пленкообразующие полимеры с боковыми заместителями, содержащими двойные углерод-углеродные связи, представляют большой интерес как соединения, перспективные для дальнейшей модификации. В работе показана возможность синтеза одного из таких полимеров – аддитивного поли(5-этилиден-2-норборнена) из промышленно доступного мономера и исследованы молекулярные свойства серии его образцов в интервале молекулярных масс $(1-16) \times 10^5$ методами гидродинамики и светорассеяния в хлороформе. Определены молекулярно-массовые зависимости гидродинамических характеристик полимера. Установлено, что этилиденные боковые заместители вызывают увеличение равновесной жесткости этого представителя карбоцепных полимеров до 6.2 нм, что намного выше, чем для типичных гибкоцепных полимеров винилового ряда, и выше, чем для известного поли(5-триметилсилилнорборнена-2), значительная величина сегмента Куна которого ~5 нм обусловлена наличием объемных кремнийсодержащих боковых групп.

DOI: 10.1134/S2308112019020032

Норборнен (бицикло[2.2.1]гептен-2) и его производные



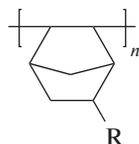
являются уникальными мономерами. Как циклические соединения, содержащие двойные углерод-углеродные связи, они могут полимеризоваться по нескольким схемам, что позволяет получать на их основе высокомолекулярные соединения с различной структурой основной цепи [1–3]. Аддитивную полимеризацию функционализированных норборненов, которая реализуется путем раскрытия только π -компоненты двойной связи в циклическом мономере, можно выделить среди способов синтеза полинорборненов как получившую значительное развитие за последние годы. Успеха в этом направлении удалось достигнуть за счет разработки методов синтеза мономеров с регулируемым положением боковых заместителей [4–6], применения новых типов катализаторов [7–9], а также за счет создания

методик постсинтетической химической модификации полинорборненов [10–12].

Использование метода аддитивной полимеризации позволяет синтезировать полинорборнены с насыщенными основными цепями, содержащие разнообразные функциональные группы в боковых заместителях, управлять полидисперсностью и степенью полимеризации получаемых продуктов [1, 2, 13], поэтому на основе указанных полимеров можно получать материалы с заранее планируемыми физическими свойствами.

Полинорборнены, содержащие двойные связи в боковых заместителях, являются объектами, привлекательными во многих отношениях с точки зрения практического материаловедения, в том числе и потому, что они пригодны для дальнейшей целевой химической модификации. Как промежуточный продукт, такие полимеры редко изучаются на молекулярном уровне, поскольку они не всегда достаточно стабильны, чтобы это можно было осуществить.

Настоящее исследование посвящено аддитивному поли(5-этилиден-2-норборнену) (ПЭН). Химическая структура его бокового заместителя



соответствует $R = =\text{CH}-\text{CH}_3$. Полимер получен на основе промышленно производимого мономера 5-этилиден-2-норборнена [14]. Основная задача работы состояла в изучении специально синтезированного ряда образцов ПЭН в широком интервале ММ методами гидродинамики и светорассеяния для определения равновесной жесткости и гидродинамических характеристик молекул полимера в разбавленных растворах. В число задач также входило сопоставление молекулярных характеристик ПЭН и поли(5-триметилсилилнорборнена-2) (ПН-SiMe₃) ($R = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ или $-\text{SiMe}_3$) — одного из наиболее известных аддитивных полинорборненов, на примере которого впервые было показано, что пленки кремний-замещенных полинорборненов обладают достаточно высокими параметрами проницаемости/селективности для применения в мембранном газоразделении углеводов [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходный мономер 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ) и растворители толуол, хлороформ, 1,2-дихлорэтан и гексен-1 были приобретены у фирмы "Aldrich". 5-Этилиден-2-норборнен, толуол и гексен-1 перед использованием перегоняли над натрием в инертной атмосфере, хлороформ — над СаН₂, 1,2-дихлорэтан — над Р₂О₅ также в инертной атмосфере.

Тетраakis-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат натрия ($\text{Na}^+\text{B}[\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$, NaBARF, [B]) и трициклогексилфосфин (РСu₃, [P]) были приобретены у компании J&K (Китай) и использовались без дополнительной очистки.

Палладиевые катализаторы ([Pd]) — [1,3-бис-(мезитил)имидазол-2-илиден]хлор[3-фенилаллил]палладий(II) ((IMes)Pd(cinn)Cl), [1,3-бис(мезитил)4,5,6,7-тетрагидро-1,3-дiazepин-2-илиден]хлор[3-фенилаллил]палладий(II) ((7Mes)Pd(cinn)Cl), и [1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден]хлор[3-фенилаллил]палладий(II) ((IPr)Pd(cinn)Cl) получали по методикам, приведенным в работах [17–19].

Синтез полимеров

Образцы ПЭН с различной ММ получали при вариации состава катализатора, растворителей, соотношения мономер : катализатор в реакционной смеси и длительности времени полимеризации.

Образцы ПЭН-1–ПЭН-4 синтезировали с использованием каталитической смеси, приготовленной путем смешения 0.001 М раствора (IPr)Pd(cinn)Cl в 1,2-дихлорэтане, 0.006 М раствора NaBARF в 1,2-дихлорэтане и 0.003 М раствора РСu₃ в 1,2-дихлорэтане в количествах, обеспечивающих мольные соотношения компонентов в каталитической системе [Pd] : [B] : [P] = 1 : 5 : 2. В стеклянную вialу последовательно загружали растворитель, 0.2 мл (0.18 г, 1.49 ммоль) ЭНБ, затем добавляли раствор каталитической смеси, мольное соотношение мономер : катализатор в реакционной массе приведено в табл. 1. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли для полимеризации при 30°C в течение времени, указанного для каждого из образцов в табл. 1. Полученный полимер осаждали в этаноле и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы. Переосаждали полимер этанолом из раствора в хлороформе и снова сушили в вакууме; процедуру повторяли дважды.

Для синтеза ПЭН-5 готовили раствор каталитической смеси смешением 0.001 М раствора (IMes)Pd(cinn)Cl в 1,2-дихлорэтане, 0.006 М раствора NaBARF в 1,2-дихлорэтане и 0.003 М раствора РСu₃ в 1,2-дихлорэтане в количествах, обеспечивающих мольные соотношения компонентов в каталитической системе [Pd] : [B] : [P] = 1 : 5 : 2. В стеклянную вialу последовательно загружали 1.54 мл толуола, 0.2 мл (0.18 г, 1.49 ммоль) ЭНБ и 0.012 г (0.14 ммоль) гексена-1, затем добавляли 0.74 мл раствора каталитической смеси, мольное соотношение мономер : катализатор в реакционной массе [ЭНБ] : [Pd] = 5000 : 1. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли для полимеризации при 30°C в течение 10 мин. Полученный полимер осаждали и очищали как описано выше для образцов ПЭН-1–ПЭН-4.

Образцы ПЭН-6–ПЭН-8 получали с применением раствора каталитической смеси, которую готовили путем смешения 0.05 М раствора (7Mes)Pd(cinn)Cl в хлороформе, 0.05 М раствора NaBARF в хлороформе и 0.05 М раствора РСu₃ в хлороформе в количествах, обеспечивающих мольные соотношения компонентов в каталитической системе [Pd] : [B] : [P] = 1 : 5 : 2. В стеклянную вialу последовательно загружали хлороформ, 0.2 мл (0.18 г, 1.49 ммоль) ЭНБ, затем добавляли раствор каталитической смеси, мольное соотношение мономер : катализатор в реакционной массе приведено в табл. 1. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли для

Таблица 1. Условия полимеризации и характеристики полидисперсности образцов ПЭН

ПЭН	Катализатор	Соотношение мономер : катализатор	Время реакции	Выход, %	M_w/M_n
1	(IPr)Pd(cinn)Cl	5000 : 1	5 мин	39	2.5
2	(IPr)Pd(cinn)Cl	5000 : 1	12 мин	61	3.3
3	(IPr)Pd(cinn)Cl	10 000 : 1	6 мин	37	2.0
4	(IPr)Pd(cinn)Cl	5000 : 1	6 мин	34	3.0
5	(IMes)Pd(cinn)Cl	5000 : 1*	10 мин	50	2.5
6	(7Mes)Pd(cinn)Cl	500 : 1	24 ч	89	1.5
7	(7Mes)Pd(cinn)Cl	200 : 1	24 ч	92	1.5
8	(7Mes)Pd(cinn)Cl	100 : 1	24 ч	88	1.5

Примечание. Значения M_w/M_n определены методом ГПХ (хроматограф “Waters”) в тетрагидрофуране с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

* Получено с добавлением 10 мол. % агента передачи цепи гексена-1.

полимеризации при 30°C в течение 24 ч. Полученный полимер осаждали и очищали как при синтезе ПЭН-1–ПЭН-4. В целом, но с описанными выше вариациями в деталях, процедура полимеризации ЭНБ соответствовала разработанной ранее [20].

Выделяемые из реакционной среды полимеры представляли собой твердые аморфные вещества белого цвета с температурой стеклования $T_c > 330^\circ\text{C}$.

Методы исследования

Абсолютную молекулярную массу M образцов ПЭН определяли методом статического светорассеяния в растворах в хлороформе при 298 К. Исследование статического и динамического светорассеяния растворов проводили¹ на установке “PhotoCor Complex” (“Фотокор”, Москва, Россия), оснащенной кросскорреляционной системой счета фотонов, с термостатированием в пределах ± 0.05 К. Измерения проводили при длине волны $\lambda_0 = 445$ нм лазерного источника света с мощностью излучения 25 мВт, в диапазоне углов рассеяния $\theta = 30^\circ\text{--}140^\circ$.

Перед измерением рассеяния света растворы полимеров фильтровали, использовали тефлоновые фильтры “Millipore LG” с размером пор 0.20 мкм.

Избыточная по отношению к растворителю интенсивность рассеяния света $I(q, c)$ в разбав-

ленных растворах полимеров выражается соотношением [21]

$$Hc/I(q, c) = (1/M)(1 + q^2 R_g^2/3 + \dots) + 2A_2c + \dots, \quad (1)$$

где c – концентрация раствора, $q = (4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – вектор рассеяния, A_2 – второй вириальный коэффициент, R_g – радиус инерции, $H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4$ – постоянная рассеяния, n_0 – показатель преломления растворителя, dn/dc – инкремент показателя преломления раствора полимера, N_A – число Авогадро.

Рефрактометр Abbemat WR/MWc точно измеряет показатель преломления ± 0.0001 (“Anton Paar”, Австрия) использовали для определения инкремента показателя преломления dn/dc (табл. 2). Образцы ПЭН давали растворы, для которых разброс в величинах dn/dc превышал среднюю погрешность их определения ± 0.004 см³/г, что может быть связано с вариацией условий их синтеза (табл. 1). По этой причине для исследованного ряда полимеров инкремент показателя преломления не усредняли, как это обычно делается для полимер-гомологов.

Молекулярную массу M получали, используя представленное на рис. 1 построение Зимма [21]. При условии $\theta \rightarrow 0$ соотношение (1) соответствует уравнению

$$Hc/I(0, c) = 1/M + 2A_2c. \quad (2)$$

Здесь $c/I(0, c)$ есть результат экстраполяции $c/I(q, c) = f(q^2)$ к $q = 0$, т.е. величина $I(0, c)$ является рэлеевским отношением, определенным для каждой из концентраций раствора c при условии $\theta \rightarrow 0$ [21].

Из отрезка, отсекаемого зависимостью $Hc/I(0, c) = f(c)$ на оси ординат при экстраполяции к нулевой концентрации, получали значения

¹ Измерение статического и динамического светорассеяния выполнено на оборудовании ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”.

Таблица 2. Молекулярная масса образцов ПЭН по данным статического светорассеяния и их гидродинамические свойства в хлороформе при 298 К

ПЭН	$M \times 10^{-3}$	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	k'	dn/dc , см ³ /г	R_g , нм	$D_0 \times 10^7$, см ² с ⁻¹	R_h , нм	R_g/R_h	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль/г	$A_0 \times 10^{10}$ (СГС)
1	1600 ± 100	4.27	0.52	0.141	76 ± 5	0.95 ± 0.08	42.3	1.8	5.6 ± 0.4	3.3
2	1500 ± 100	4.27	0.52	0.130	79 ± 5	1.06 ± 0.05	38.0	2.1	6.2 ± 0.3	3.6
3	1100 ± 100	3.84	0.56	0.129	73 ± 6	1.15 ± 0.02	35.3	2.1	3.9 ± 0.4	3.4
4	820 ± 90	3.05	0.59	0.153	66 ± 5	1.25 ± 0.02	32.3	2.1	6.3 ± 0.5	3.0
5	480 ± 40	1.98	0.62	0.149	38 ± 3	1.8 ± 0.05	22.7	1.7	5.8 ± 0.4	3.2
6	320 ± 20	1.71	0.65	0.140	29 ± 2	2.28 ± 0.03	17.8	1.6	4.1 ± 0.3	3.4
7	140 ± 20	0.90	0.58	0.146	25 ± 4	3.09 ± 0.02	13.1	1.9	5.9 ± 0.5	2.8
8	100 ± 20	0.70	0.61	0.144	20 ± 2	3.49 ± 0.05	11.6	1.7	6.2 ± 0.5	2.7

молекулярной массы (рис. 1). Из того же построения Зимма при условии $\theta \rightarrow 0$ (см. соотношение (1)), определяли значение радиуса инерции R_g макромолекул в растворе. Данные, полученные методом статического светорассеяния, содержатся в табл. 2.

Автокорреляционные функции рассеянного света, определенные в режиме динамического светорассеяния установки “PhotoCor Complex”, обрабатывали с помощью программы “DynaLS” методом кумулянтов [22], что позволяло анализировать функции распределения частиц, находящихся в растворе, по временам релаксации τ . Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул D получали, используя соотношение (3) между обратным временем релаксации и квадра-

том амплитуды вектора рассеяния как наклон зависимости $1/\tau = f(q^2)$ (рис. 2а) [21].

$$1/\tau = Dq^2. \quad (3)$$

Гидродинамический радиус R_h молекул в растворе рассчитывали согласно соотношению Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0, \quad (4)$$

(k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$).

Для образцов ПЭН в хлороформе наблюдалась концентрационная зависимость коэффициента поступательной диффузии D в изученной области концентраций (рис. 2б); значения D_0 в табл. 2 соответствуют экстраполяции к нулевой концентрации раствора.

Автоматизированный вискозиметр “Lovis-2000 M/ME” (“Anton Paar”, Австрия) на основе метода Гепплера [23] применяли для вискозиметрических измерений. Величину характеристической вязкости $[\eta]$ полимеров определяли по Хаггинсу, графически экстраполируя величину $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации раствора [24].

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c + \dots, \quad (5)$$

где $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя; t и t_0 – время движения шарика в капилляре вискозиметра в растворе и растворителе; k' – постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$.

Величину $[\eta]$ измеряли при углах наклона капилляра вискозиметра 50°–60°, где погрешность за счет вклада градиентной зависимости вязкости раствора для исследуемой системы полимер–растворитель была мала. Экспериментальная среднеквадратичная погрешность определения $[\eta]$ для образцов 1–6 не превышала ± 9 см³/г, но была несколько выше (± 10 см³/г) для двух наиболее низкомолекулярных образцов 7 и 8.

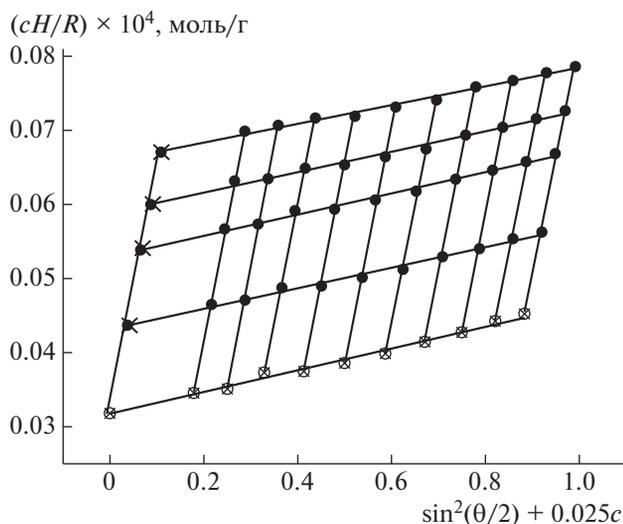


Рис. 1. Диаграмма Зимма для образца ПЭН-6. Измерение статического светорассеяния проведено в хлороформе при концентрации полимера $c \times 10^2 = 0.436, 0.348, 0.263$ и 0.153 г/см³; светлые точки – предельные значения при экстраполяции зависимости Hc/R к $c \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 0$.

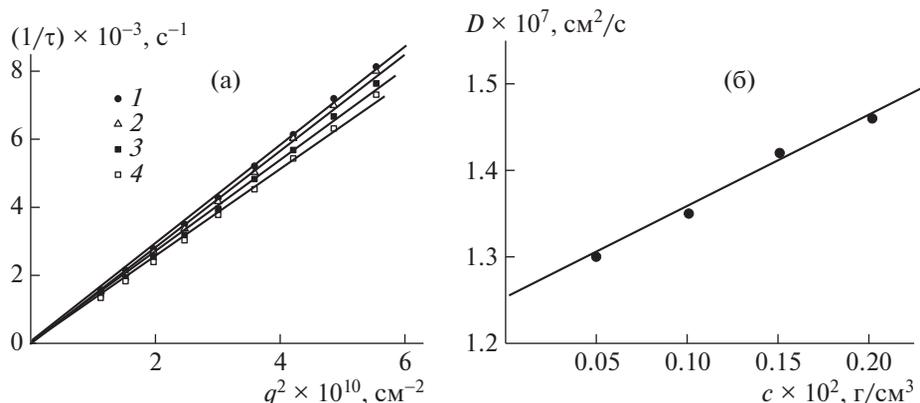


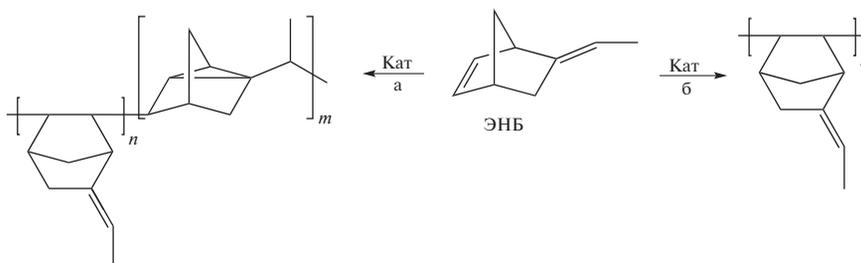
Рис. 2. Зависимость обратного времени релаксации флуктуаций числа частиц в рассеивающем объеме τ от квадрата волнового вектора рассеяния q^2 для растворов концентрации $c \times 10^2 = 0.202$ (1), 0.151 (2), 0.101 (3) и 0.050 г/см³ (4) (а), а также соответствующая концентрационная зависимость коэффициента поступательной диффузии D (б) для ПЭН-4 в хлороформе при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности синтеза ПЭН

ЭНБ является доступным соединением, предлагаемым несколькими фирмами, производящими мономеры, но обычно его используют только в качестве сомономера при получении тройных сополимеров на основе этилена, пропилена, диена [14].

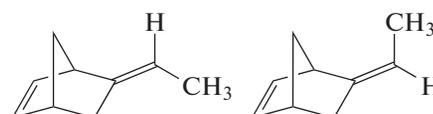
Аддитивная полимеризация ЭНБ представляет определенные трудности, так как мономер содержит две двойные связи (эндоциклическую (норборненовую) и экзоциклическую) и, значит, является бифункциональным мономером, для которого возможны различные пути полимеризации, указанные на схеме



В соответствии с этим необходимо проведение процесса селективно, обеспечив вовлечение в полимеризацию только норборненовой двойной связи, оставляя незатронутой экзоциклическую двойную связь. Аддитивная полимеризация ЭНБ была изучена ранее в присутствии катализаторов, содержащих Ni [25], Pd [26–28] и Ti [29–31]. При этом в некоторых случаях строение получаемых полимеров не полностью соответствовало ожидаемой структуре аддитивного поли(5-этилиден-2-норборнена). Позже было показано, что в полимеризацию частично вовлекалась вторая (экзоциклическая) двойная связь (схема, путь а), т.е. полимеризация протекала не селективно, образовывались нортрициклановые звенья и/или разрушался бициклический фрагмент с образованием ненасыщенных циклопентенил- или циклогсенил-содержащих фрагментов в полимерной цепи [25].

В настоящей работе для полимеризации ЭНБ были использованы Pd-катализаторы, позволяющие проводить процесс селективно с участием только эндоциклической двойной связи, не затрагивая экзоциклическую двойную связь (схема, путь б).

Еще одной особенностью использованного ЭНБ по сравнению с ранее изученными родственными кремнийзамещенными норборненами является отсутствие экзо-/эндо-изомерии. Дело в том, что этилиденный фрагмент расположен в промежуточном положении между экзо- и эндо-позициями. В то же время для него возможна *Z/E*-изомерия:



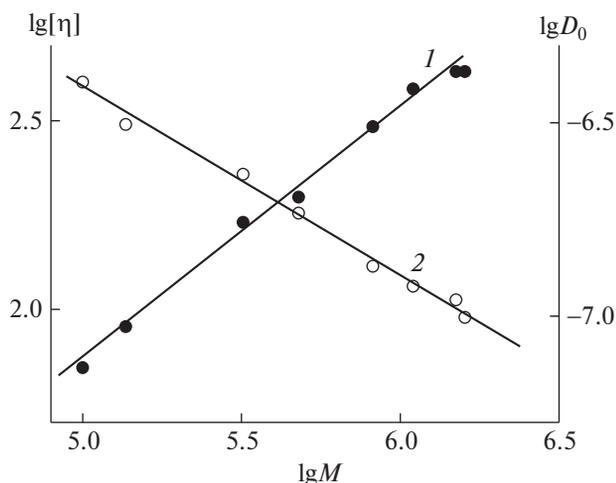


Рис. 3. Молекулярно-массовые зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и коэффициента поступательной диффузии D_0 (2) для гомологов ряда ПЭН в логарифмическом масштабе.

Химическая структура полученных полимерных продуктов была подтверждена методом спектроскопии ЯМР ^1H . В спектрах ПЭН в олефиновой области присутствует только один мультиплет при 5.0–5.50 м.д., соответствующий наличию в полимере этилиденных фрагментов, относительная интенсивность сигналов отвечает ожидаемому строению. Согласно спектрам аддитивный ПЭН является аморфным полимером.

Молекулярные свойства ПЭН

Использованный метод синтеза ПЭН позволяет получать более длинные цепи, чем в случае ПН-SiMe₃, высокие молекулярные массы образцов которого в основном обусловлены вкладом его массивных боковых заместителей [15, 16]. Степень полимеризации синтезированных ПЭН варьируется от 925 до 13000, а M изменяется в интервале от 10^5 до 1.6×10^6 (табл. 2). Высокая степень полимеризации важна для анализа гидродинамики полимерных молекул в растворах, поскольку это гарантирует их принадлежность к области гауссовых свойств, что очевидно имеет место для всех образцов полученного ряда ПЭН. По степени полидисперсности отобранные для данного исследования образцы ПЭН близки, но не идентичны: два высокомолекулярных ПЭН имеют показатель полидисперсности, превышающий 2.5 (табл. 1).

В отличие от аддитивного ПЭН молекулярные свойства которого в разбавленных растворах ранее не исследовались, соответствующие свойства аддитивного ПН-SiMe₃ известны, поскольку он изучался ранее (в том числе методами гидродинамики [16, 32]), и обсуждался в сравнении с другими кремнийсодержащими полимерами [33]. Несмотря на строение основной цепи, подобное

виниловым полимерам, аддитивный полиноборборнен ПН-SiMe₃, как было показано нами в работах [32, 33], отличается от типичных представителей этого класса повышенной равновесной жесткостью цепи. Так в работе [33], где было проведено такое сопоставление, было продемонстрировано, что длина сегмента Куна для ПН-SiMe₃ в 2.5 раза выше, чем для полистирола, также имеющего циклические боковые заместители. Повышенная жесткость цепи накладывает отпечаток на поведение макромолекул ПН-SiMe₃ в растворах и проявляется не только в его гидродинамических, конформационных, диэлектрических и электрооптических свойствах [16, 32], но в свойствах пленок этого полимера. Тонкие пленки ПН-SiMe₃ и других аддитивных кремнийзамещенных полиноборборненов обладают высокими показателями газопроницаемости/селективности для атмосферных газов и газообразных углеводородов [15]. Наряду с известными мембранными полимерами (политриметилсилилпропином и поливинилтриметилсиланом) аддитивные кремнийзамещенные полиноборборнены можно отнести к одним из лучших материалов, пригодных для производства высокоселективных мембран для разделения газовых смесей [15].

В табл. 2 представлены полученные в работе молекулярные параметры членов ряда ПЭН в разбавленных растворах в хлороформе. Последний является термодинамически хорошим растворителем для ПЭН, о чем свидетельствуют как значения второго вириального коэффициента A_2 , приведенные в табл. 2, так и показатель степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости (первое из уравнений (6)). Графические построения, из которых определили уравнения Марка–Куна–Хаувинка, показаны на рис. 3.

$$[\eta] = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-2} M^{0.66 \pm 0.05} \quad (6)$$

$$D_0 = (0.98 \pm 0.08) \times 10^{-4} M^{-0.50 \pm 0.04}$$

Между показателями степени $a_{[\eta]}$ и a_{D_0} в уравнениях (6) для $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D_0 в пределах погрешности выполняется соотношение $(a_{[\eta]} + 1)/3 = |a_{D_0}|$, справедливое для гомологических рядов полимеров [34]. Иными словами, синтезированные при вариации условий и неидентичные по полидисперсности образцы ПЭН по гидродинамическим свойствам молекул вполне соответствуют ряду полимер-гомологов.

Величина гидродинамического инварианта A_0 , приведенная для каждого образца ПЭН в табл. 2, не превышает типичных значений для линейных карбоцепных полимеров [34]:

$$A_0 = (\eta_0 D_0 / T) (M[\eta] / 100)^{1/3} \quad (7)$$

Среднее для всего ряда ПЭН значение $A_0 = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ г см²/с² град моль^{1/3} совпадает с известной величиной гидродинамического инварианта для гибкоцепных и полужестких полимеров различной химической структуры [34]. Этот параметр необходимо оценивать для любой системы полимер-растворитель, если гидродинамические свойства макромолекул исследуются разными физическими методами, как в нашем случае.

Средняя величина соотношения R_g/R_h (табл. 2) между радиусами инерции R_g , определенными методом статического светорассеяния, и гидродинамическими радиусами R_h по данным динамического рассеяния света для молекул ПЭН в хлороформе составляет 1.9 ± 0.1 , что хорошо соответствует теоретической величине R_g/R_h для полимерных клубков в термодинамически хороших растворителях [35].

Приведенные выше параметры системы ПЭН-хлороформ, характеристики молекул ПЭН в табл. 2 и данные, представленные на рис. 1–3, свидетельствуют о молекулярной дисперсности исследованных растворов, отсутствии агрегирования и ассоциирования, к которым метод рассеяния света, в частности, весьма чувствителен.

Обращает на себя внимание гидродинамический размер молекул ПЭН в хлороформе R_h (табл. 2), который составляет десятки нанометров в интервале изменения ММ в 10 раз и более (табл. 1), что определено выше размеров типичных виниловых полимеров с близкой степенью полимеризации в хороших растворителях, и что может быть следствием более высокой равновесной жесткости (или длины сегмента Куна) цепи ПЭН.

Количественно длину сегмента Куна A обсуждаемого полимера определили, используя экспериментально полученные параметры молекул образцов ПЭН в рамках гидродинамической теории Грея–Блумфельда–Хирста, учитывающей гидродинамическое взаимодействие в системе полимер-растворитель за счет введения термодинамического параметра $\epsilon = (2 a_{[\eta]} - 1)/3$, где $a_{[\eta]}$ является показателем степени в соотношении Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости [36]. Величина параметра ϵ для ПЭН в хлороформе относительно невелика 0.107, т.е. проявления значительных объемных эффектов в этом растворителе от ПЭН ожидать не следовало.

Аналитическое выражение теории Грея–Блумфельда–Хирста для длинных цепей соответствует соотношению

$$\begin{aligned} & (M^2 \Phi_0 / [\eta])^{1/3} = \\ & = [(3/(1-\epsilon)(3-\epsilon))(M_L^{(1+\epsilon)/2} / A^{(1-\epsilon)/2}) M^{(1-\epsilon)/2} + \\ & + (M_L P_0 / 3\pi) [\ln(A/d) - d/3A - \phi(\epsilon)], \end{aligned} \quad (8)$$

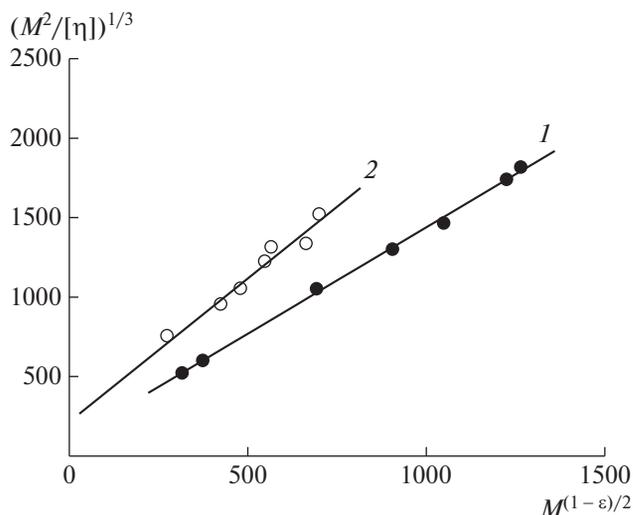


Рис. 4. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1-\epsilon}/2)$ для ПЭН при $\epsilon = 0.107$ в хлороформе (1) и ПН-SiMe₃ при $\epsilon = 0$ в толуоле (2).

где $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$ моль⁻¹ и $P_0 = 5.11$ – параметры Флори, A – длина сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр полимерной цепи, $M_L = M_0/l$ – молекулярная масса единицы длины молекулы, $l = 2.5 \times 10^{-8}$ см – проекция мономерного звена на направление роста цепи, M_0 – масса мономерного звена, $\phi(\epsilon) = 1.43 + 2.635\epsilon + 4.709\epsilon^2$ [35].

Соотношение (8) теории [36] учитывает вклад и поступательного, и вращательного трения при движении молекул полимера в растворе. Используя построение $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1-\epsilon}/2)$, определяли величину A из наклона прямой (рис. 4) к оси абсцисс, поскольку, согласно выражению (8), наклон данной зависимости обратно пропорционален длине сегмента Куна. При этом отсекаемый на оси ординат отрезок пропорционален отношению A/d , что позволяет количественно оценить гидродинамический диаметр цепи d .

На рис. 4 представлено построение, соответствующее соотношению (8), для образцов ПЭН и ПН-SiMe₃. Необходимые для ПН-SiMe₃ данные взяты из уже упоминавшейся работы [32]. При равной длине проекции повторяющегося звена l сравниваемые полимеры отличаются массой мономерного звена M_0 , которая равна 120.1 для ПЭН и 166.2 для ПН-SiMe₃, а значит, величина их M_L также отличается и составляет 48.0 и 66.5×10^8 см⁻¹. Так как ПН-SiMe₃ был исследован в другом растворителе (толуоле), где для него выполнялось соотношение $[\eta] \sim M^{0.5}$, в этом растворителе $\epsilon = (2 a_{[\eta]} - 1)/3 = 0$.

С учетом соответствующих величин ϵ и $M_L = M_0/l$ построение на рис. 4 дает значение длины сегмента Куна $A = 6.2 \pm 0.2$ нм для ПЭН и 5.0 ±

± 0.5 нм для ПН-SiMe₃, т.е. равновесная жесткость цепи ПЭН выше, чем у его аналога. Отметим, что полученная в данной работе длина сегмента Куна молекул ПН-SiMe₃ хорошо коррелирует с опубликованной нами ранее оценкой той же величины [32, 33]. Отсекаемый прямой 2 на оси ординат отрезок на рис. 4 больше, чем тот же отрезок для ПЭН (прямая 1 на том рисунке), однако это объясняется различием в величине M_L сравниваемых полимеров. Гидродинамический диаметр цепей ПЭН и ПН-SiMe₃ в хлороформе из построения на рис. 4 оценивается соответствующей их химической структуре величиной 0.30 ± 0.05 нм, которая близка, например, к гидродинамическому диаметру полистирола из представителей винилового ряда в том же растворителе [37].

Увеличение длины корреляции в цепи ПЭН по сравнению с ПН-SiMe₃ несомненно связано со строением боковых заместителей, поскольку близко расположенные двойные связи всегда повышают жесткость полимеров за счет их взаимодействия с окружением, как, например, в случае виниловых цепей со сложноэфирными группами в боковых заместителях [34, 38].

Таким образом, на равновесную жесткость аддитивных полинорборненов структура заместителей норборненового цикла оказывает заметное влияние. Этот результат заранее трудно было ожидать, так как непосредственно на норборнен, а не на его заместители приходится основная доля объема мономерной единицы в полинорборненах, и именно данный структурный элемент в основном должен определять конформационные свойства цепей указанных полимеров. Но, как и типичные представители винилового ряда, аддитивные полинорборнены демонстрируют зависимость равновесной жесткости цепи от химического строения боковых групп, которые в рассматриваемом случае являются боковыми группами норборненового цикла, значительно удаленными от основной цепи.

В заключение отметим, что ПЭН и ПН-SiMe₃ по полученному в работе конформационному параметру — равновесной термодинамической жесткости, относятся к классу полужестких цепей, тогда как полимеры на основе виниловых мономеров — гибкоцепные, длина сегмента Куна которых редко превышает 2.0 нм [34, 37, 38]. Причиной этого является особое строение полинорборненов, где за счет аддитивного метода синтеза циклы оказываются без спейсера присоединенными к основной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-19-01595).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* // *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* / Ed. by J.C. Mol. London: Acad. Press, 1997. P. 288.
2. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. № 1. P. 46.
3. *Gaylor N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M., Martan M.* // *J. Macromol. Sci. A.* 1977. V. 11. P. 1053.
4. *Ha Park J., Koh T.-W., Do Y., Hyung Lee M., Yoo S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2012. V. 50. P. 2356.
5. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* Pat. 2634724 RU 2017.
6. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. P. 1234.
7. *Kim D.-G., Bell A., Register R.A.* // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 327.
8. *Tsai S.D., Register R.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2018. V. 219. P. 1800059.
9. *Blank F., Janiak C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 827.
10. *Martinez-Arranz S., Sanchez-Perez E., Molina de la Torre J.A., Perez-Ortega I., Albeniz A.C.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 105878.
11. *Molina de la Torre J.A., Albéniz A.C.* // *ChemCatChem* 2014. V. 6. P. 3547.
12. *Martínez-Arranz S., Albéniz A.C., Espinet P.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 7482.
13. *Kang B.-G., Kim D.-G., Register R.A.* // *Macromolecules.* 2018. V. 51. P. 3702.
14. *Kashiwa N., Kajiura H., Minami S.* // *Polym. Bull.* 1984. V. 12. P. 363.
15. *Finkelshtein E.S., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Y.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 7022.
16. *Yevlampieva N.P., Zaitseva I.I., Gringolts M.L., Khlyabich P.P., Rogan Y.V., Ryumtsev E.I.* // *Polymer Science A.* 2008. V. 50. № 10. P. 1082.
17. *Viciu M.S., Navarro O., Germaneau R.F., Kelly R.A., Sommer W., Marion N., Stevens E.D., Cavallo L., Nolan S.P.* // *Organometallics.* 2004. V. 23. № 7. P. 1629.
18. *Marion N., Navarro O., Mei J., Stevens E.D., Scott N.M., Nolan S.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 12. P. 4101.
19. *Chesnokov G.A., Gribanov P.S., Topchiy M.A., Minaeva L.I., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Bermesheva E.V., Bermeshev M.V.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. № 6. P. 618.
20. *Karpov G.O., Bermesheva E.V., Zudina A.V., Asachenko A.F., Minaeva L.I., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Bermeshev M.V.* // *Dokl. Chem.* 2018. V. 479. P. 49.
21. *Chu B.* *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice.* New York: Dover Publ. Inc. 2007.
22. *Berne B.J., Pecora R.* *Dynamic Light Scattering.* New York: Courier Dover Publ., 2000.
23. <https://www.photocor.ru/dynals>
24. *Kulicke W.M., Clasen C.* *Viscometry of Polymers and Polyelectrolytes.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2004.

25. *Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.S.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 5470.
26. *Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedikt G.M., Rhodes L.F.* // *Organometallics*. 2001. V. 20. P. 2802.
27. *Blank F., Vieth J.K., Ruiz J., Rodríguez V., Janiak C.* // *J. Organomet. Chem.* 2011. V. 696. P. 473.
28. *Wang L., Wang X., Yang M., Wang Y., Li L., Liu B., Kim I.* // *Macromol. Res.* 2011. V. 19. P. 1071.
29. *Li J., Gao W., Wu Q., Li H., Mu Y.* // *J. Organomet. Chem.* 2011. V. 696. P. 2499.
30. *Li H., Li J., Zhang Y., Mu Y.* // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 2839.
31. *Hasan T., Ikeda T., Shiono T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. P. 4581.
32. *Yevlampieva N.P., Gringolts M.L., Zaitseva I.I., Ryumtsev E.I.* // *Polymer Science C*. 2010. V. 52. № 1. P. 83.
33. *Eevlampieva N.P., Bermeshev M.V., Gubarev A.S., Chapala P.P., Antipov M.A.* // *Polymer Science A*. 2016. V. 58. № 3. P. 324.
34. *Tsvetkov N.V.* *Rigid-Chain Polymers*. New York: Plenum Press, 1989.
35. *Fujita H.* *Polymer Solutions*. Amsterdam: Elsevier, 1990.
36. *Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 1493.
37. *Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya.* *Structure of Macromolecules in Solution*. Boston: Nat. Lend. Library Sci. & Technol., 1971.
38. *Stroble G.R.* *Physics of Polymers*. Berlin: Springer-Verlag, 2007.