

на правах рукописи



Чиркова Марина Витальевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-
1-ПРОПИНА) И ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-1-ПРОПИНА)
РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2004

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Хотимский Валерий Самуилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Карпачева Галина Петровна

доктор химических наук, профессор
Русанов Александр Львович

Ведущая организация: Нижегородский государственный
технический университет,
инженерный физико-химический факультет

Защита состоится " 3 " июня 2004 года в 12 час. на заседании диссертационного совета Д 002234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

Автореферат разослан " 29 " апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В настоящее время развитие процессов мембранного паро- и газоразделения - обуславливается необходимостью экономии ресурсов и высокими экологическими требованиями к современным технологиям. Основой и одним из важных условий создания эффективных мембранных процессов • является разработка полимерных материалов, обладающих свойствами селективного переноса газов и паров и открывающих возможности для создания мембран с целенаправленно формируемыми свойствами. Одной из важных проблем, требующих решения, является разделение смесей, содержащих органические компоненты, например, кондиционирование природного газа (выделение CO_2 и высококипящих компонентов), очистка сбросовых газов нефтепереработки, выделение органических компонентов из водных растворов, разделение азеотропных и близкикопящих веществ, а также выделение паров органических веществ из воздуха.

В настоящее время для решения этих задач внимание исследователей привлекают стеклообразные полимеры, проницаемость которых определяется высокими значениями свободного объема. Среди таких полимеров особенно интересны дизамещенные полиацетилены, обладающие высокими параметрами селективного газопереноса в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами. Наиболее ярким представителем таких полимеров является поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), характеризующийся высокими значениями коэффициентов проницаемости газов и паров органических веществ, а также высокой селективностью по отношению к высшим углеводородам при выделении из смесей, содержащих конденсируемые и неконденсируемые компоненты.



Свойства дизамещенных полиацетиленов, в частности, параметры переноса и устойчивость к компонентам разделяемой смеси, могут быть обусловлены не только химическим строением элементарного звена полимера, но и характерной для этих полимеров стереоизомерией макроцепей. Однако до настоящего времени роль геометрической структуры в определении свойств полимера и возможности управления конфигурацией полиацетилена синтетическими методами оставались малоизученными. Поэтому установление факторов, определяющих конфигурационный состав полимера в процессе полимеризации и исследование свойств полимеров с охарактеризованной химической и пространственной структурой является актуальным. Исследование связи условий полимеризации, структуры и свойств дизамещенных ацетиленов представляет также существенный интерес и с теоретической точки зрения, поскольку дает возможность объяснить особенности протекания процесса образования цис- и транс-структур в макромолекулах ацетиленовых соединений при полимеризации. Работа выполнена, в соответствии с планами научных исследований Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по заданиям РАН (Госрегистрация № 01.20.03 09105), по проекту РФФИ 98-03-33435 (1998) и по проектам NWO-РФФИ 047.007.007 (1999) и ИНТАС 00-00230 (2000)

Цель работы. Цель данной работы заключалась в выяснении влияния химического строения мономера (размеров гетероатома заместителя) и условий полимеризации (природы каталитической системы (размеров координационной сферы иона металла катализатора), температуры проведения процесса и ионизирующей способности растворителя полимеризации) на процесс образования на каталитических системах на основе пентахлоридов ниобия и тантала полимеров 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и его структурного аналога 1-триметилгермил-1-пропина (ТМГП) различной геометрической структуры, изучении влияния

геометрической структуры ПТМСП и ПТМГП на молекулярные характеристики и морфологию и, соответственно, на свойства полимеров.

Научная новизна.

Впервые изучено влияние факторов, определяющих соотношение цис- и транс-структур в ПТМСП и ПТМГП, включая ранее не изучавшееся влияние размеров гетероатома заместителя и ионизирующей способности растворителя. Разработан метод, позволивший выполнить ранее не осуществлявшееся отнесение сигналов цис- и транс-структур в ЯМР C^{13} спектрах ПТМГП и ПТМСП различного цис-/транс-состава сочетанием анализа ЯМР и колебательных спектров и определено количественное содержание цис- и транс-структур в полимерах. Получены дизамещенные полиацетилены, различающиеся по микроструктуре в широком диапазоне, впервые синтезированы полимеры ранее неизвестного цис-/транс-состава.

Впервые на примере ПТМСП и ПТМГП для дизамещенных полиацетиленов установлена связь цис-/транс-состава с термодинамической жесткостью макроцепи и морфологией полимера, и продемонстрирована зависимость избирательности растворимости в органических растворителях (устойчивости к органическим растворителям) и коэффициентов "проницаемости полимеров от микроструктуры и обусловленной ею морфологии полимера.

Практическая значимость работы. Проведенные исследования дают возможность регулировать микроструктуру полимера синтетическими методами, что, в свою очередь, позволяет влиять на такие свойства полимеров, как устойчивость к органическим веществам и газопроницаемость. Получены новые перспективные материалы для процессов мембранного разделения, устойчивые к алифатическим и ароматическим углеводородам. Эти полимеры перспективны для использования в таких процессах мембранного разделения, как выделение углеводородов из природного газа и газовых потоков нефтехимических

производств, фенола из сточных вод, этанола из ферментационной смеси, и других.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской научной конференции "Мембраны-98", Москва, 1998г; на Международной конференции по мембранам и мембранным процессам, Торонто, Канада, 1999г.; на Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме "Химия и физика полимеров в начале XXI века", Черноголовка, 2000г.; на Третьей встрече молодых ученых, работающих в области мембранной науки, Делфт, Нидерланды, 2001г.; на Всероссийской научной конференции "Мембраны-01", Москва, 2001г.; на научных конференциях ИНХС им. А.В. Топчиева РАН в 1997, 1999 и 2003г.; на XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Текст изложен на 123 страницах и включает 13 рисунков и 28 таблиц. Список литературы содержит 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, определены научная новизна и возможные области применения.

Глава 1. Обзор литературы.

В первом разделе обзора литературы рассмотрены особенности полимеризации замещенных ацетиленов на соединениях переходных металлов, рассмотрены различные типы каталитических систем и механизмы образования полимера на каталитических системах различной природы. Во втором разделе обзора рассматриваются особенности

микроструктуры полиацетиленов, связь условий полимеризации и соотношения цис- и транс-структур в полиацетиленях. Отмечается, что различия в свойствах замещенных полиацетиленов могут быть обусловлены микроструктурными различиями.

Глава 2. Экспериментальная часть.

В главе изложены методики подготовки мономеров, растворителей и катализаторов для синтеза полимеров. В работе использовались коммерческие 1-триметилсилил-1-пропин, растворители и катализаторы. Мономер 1-триметилгермил-1-пропин был синтезирован магнийорганическим синтезом из триметилхлоргермана и метилацетилена. Полимеризацию ТМСП и ТМГП осуществляли в инертной среде в условиях, исключающих доступ влаги и воздуха. Мономеры и растворители подвергались дополнительной очистке и осушиванию в инертной атмосфере аргона высокой чистоты непосредственно перед полимеризацией, - коммерческие катализаторы использовали без дополнительной очистки. Дозировка реагентов для синтеза осуществлялась также в инертной атмосфере.

Структуру полученного ТМГП и полимеров ПТМГП и ПТМСП изучали методами ПМР- и ИК-спектроскопии, а также ЯМР ^{13}C и H^1 спектроскопии растворов полимеров, и элементного анализа. ИК-спектры образцов ПТМГП и ПТМСП регистрировали в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре "Specord-M-82" фирмы "Carl-Zeiss", Jena. Спектры ЯМР ^{13}C записывались на приборе MSh-300 ("Bruker") 75.47 МГц. Молекулярно-массовые характеристики полимеров находили методом ПТХ растворов полимеров в толуоле (для ПТМСП) и ТГФ (для ПТМГП) с использованием хроматографа марки "Waters" (колонка Chrompack microgel-5 mix R-401, детектор - дифференциальный рефрактометр "Waters" R-401, растворитель толуол, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость потока 1 мл/мин, стандарт - полистиролы). Характеристическую вязкость растворов

полимеров в толуоле и CCl_4 определяли в вискозиметре Оствальда-Уббелодде при 25°C . РСА проводили на стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 в режимах на пропускание и отражение. Полимерные пленки получали поливом из растворов полимеров в толуоле и CCl_4 на целлофан. Параметры проницаемости пленок образцов полимеров определяли волнометрическим методом для индивидуальных газов при 25°C .

Глава 3. Результаты и обсуждение.

Исследовано влияние природы мономера, природы катализатора, природы растворителя и температурных условий проведения полимеризации на микроструктуру 1,2-дизамещенных ацетиленов на примере структурных аналогов, ПТМСП и ПТМГП, отличающихся только химической природой гетероатома заместителя (Рис. 1).

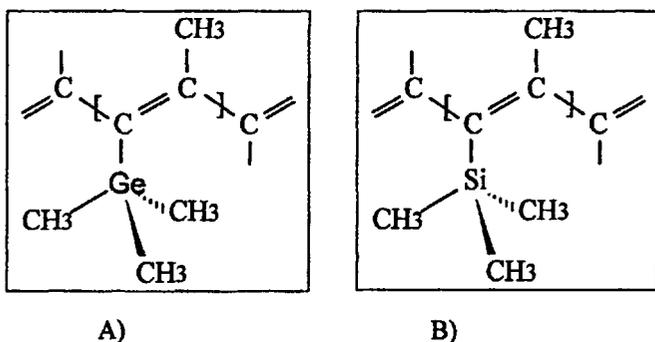


Рис. 1. Структура элементарного звена А) ПТМГП и В) ПТМСП.

3.1. Влияние природы мономера и катализатора.

Синтез ПТМГП до настоящего времени практически не был исследован. В таблице 1 приведены условия и результаты полимеризации ТМГП и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

Таблица 1. Полимеризация ТМГП: условия и характеристики полимеров.

№	Каталитическая система	Выход полимера, %	$[\eta]$, дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	$NbCl_5$	99	0.512*	344.4*	152.9*	2.523
2	$TaCl_5$	70	4.20**	2717.7**	1885.7**	1.44
3	$TaCl_5/BuLi^{##}$	92	2.70**	1000**	390**	2.59
4	$NbCl_5/TIBA^{\#}$	95	0.50*	350.00*		2.30
5	$NbCl_5/BiPh_3^{##}$	99	0.53*	330.00*		2.50

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, мольное соотношение [мономер]/[катализатор] = 50, исходная концентрация мономера 1 моль/л, растворитель - *толуол и ** CCl_4 . # [Co-cat.]/[Cat] = 0.3; ## [Co-cat.]/[Cat] = 1.

Результаты ИК-спектроскопии, ЯМР¹³C и ¹H и элементного анализа подтверждают протекание полимеризации по тройной связи мономера с образованием полимера, содержащего двойные связи в главной цепи макромолекулы. ЯМР¹³C спектры раствора ПТМГП (катализатор $NbCl_5$) в $CDCl_3$ демонстрируют четыре характерных пика дублетной структуры, соответствующих четырем атомам углерода элементарного звена макромолекулы ПТМГП $-[C(-Me)=C(-Ge(-Me)_3)]_n-$, с химическими сдвигами 1.9 - 5.0 м.д. ($-Ge(-\underline{C}H_3)_3$), 23.5 - 26.5 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 138.5 - 140.5 м.д. ($=\underline{C}-Ge$) и 147.0 - 149.0 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$). Для ¹³C ЯМР-спектров ПТМСП также характерна дублетная структура с химическими сдвигами 1.9 - 3.0 м.д. ($-\underline{Si}(-\underline{C}H_3)_3$), 24.7 - 26.9 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 139.6 - 138.5 м.д. ($=\underline{C}-Si$) и 139.6 - 151.3 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$). Дублетная структура сигналов атомов углерода элементарного звена свидетельствует о наличии цис- и транс-структур в главной цепи полимера.

Для интерпретации ¹³C ЯМР-спектров ПТМГП нами был проведен сравнительный анализ ИК- и ЯМР-спектров. Был проделан теоретический

анализ нормальных колебаний для моделей полимерного звена ПТМГП цис- и транс-геометрии. Как показывает сравнение теоретических спектров моделей цис- и транс-структуры, большинство полос в колебательном спектре моделей совпадают по положению и интенсивности. Различия наблюдаются только в длинноволновой области, где лежат полосы поглощения связей и углов в узле C-Ge-C, и в области поглощения двойных связей, по которым и было проделано отнесение. Так, в теоретическом спектре транс-структуры присутствуют две слабые полосы поглощения 1580 и 1520 см^{-1} . В экспериментальном ИК-спектре ПТМГП, полученного на **TaCl₅**, присутствуют две слабые полосы поглощения 1581 и 1517 см^{-1} , следовательно, эти полосы можно интерпретировать как соответствующие транс-структуре.

Соответствующие полосы цис-структуры в теоретическом спектре ПТМГП сдвинуты по положению (1565 и 1540 см^{-1}) и имеют значительно большую интенсивность. Полосы экспериментального ИК-спектра полимера, полученного на **NbCl₅**, интенсивны и находятся при 1561 и 1548 см^{-1} , таким образом, можно сделать вывод, что они соответствуют цис-структуре.

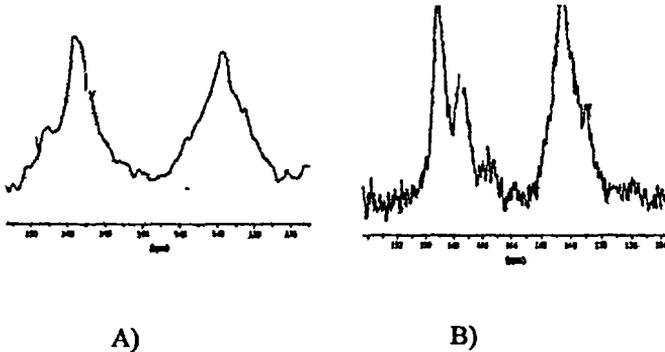


Рис. 2. ЯМР ^{13}C спектры ПТМГП (область двойных связей). А) катализатор **TaCl₅**; В) катализатор **NbCl₅**.

По данным C^{13} ЯМР-спектров, ПТМГП, полученный на катализаторе $TaCl_5$, содержит преимущественно звенья одного типа геометрической структуры (Рис. 2). Следовательно, ПТМГП, полученный на $TaCl_5$, содержит практически только транс-структуры, а полимер, полученный на $NbCl_5$, содержит и транс-, и цис-структуры.

Таким образом, сопоставление результатов отнесения ИК-спектров с относительным расположением пиков в дублетах ЯМР C^{13} спектров дало возможность осуществить отнесение сигналов цис- и транс-структур и в ЯМР спектрах ПТМГП. В ЯМР ^{13}C спектре ПТМГП транс-структуре соответствуют пики с химическими сдвигами 1.9 - 2.5 м.д. ($-Ge-\underline{C}(CH_3)_3$), 26.0 - 26.5 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 138.5 - 139.5 м.д. ($=\underline{C}-Ge$) и 147.0 - 147.5 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$), а цис-структуре - 4.0 - 5.0 м.д. ($-Ge-\underline{C}(CH_3)_3$), 23.5 - 24.0 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 140.0 - 140.5 м.д. ($=\underline{C}-Ge$) и 148.9 - 149.0 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$).

Отнесение спектров ПТМСП было осуществлено аналогичным образом. Основные полосы поглощения ИК-спектра ПТМСП, полученного на катализаторах $NbCl_5$ и $TaCl_5$, подобны полосам спектра ПТМГП, поэтому отнесение ИК-спектров ПТМСП было осуществлено по аналогии с ПТМГП. Согласно этому отнесению, в ЯМР ^{13}C спектре ПТМСП транс-структуре соответствуют пики с химическими сдвигами 1.9 - 2.2 м.д. ($-Si-\underline{C}(CH_3)_3$), 26.2 - 26.9 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 137.7 - 138.5 м.д. ($=\underline{C}-Si$) и 151.0 - 151.3 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$), а цис-структуре - 2.5 - 3.0 м.д. ($-Si-\underline{C}(CH_3)_3$), 24.7 - 25.5 м.д. ($-\underline{C}H_3$), 139.6 - 140.0 м.д. ($=\underline{C}-Si$) и 152.0 - 152.8 м.д. ($=\underline{C}-CH_3$). Это хорошо согласуется с результатами прогноза химических сдвигов сигналов цис- и транс-структур, произведенного для модели макромолекулы ПТМСП вида $C=C-C(-CH_3)=C(-Si(CH_3)_3)-C(-CH_3)=C(-Si(CH_3)_3)-C(-CH_3)=C(-Si(CH_3)_3)-C=C$ с использованием программы ACD/CNMR 1.1 фирмы "ACD Inc.". Расчет количественного содержания цис- и транс-структур в ПТМСП и ПТМГП осуществлялся нами по ^{13}C ЯМР спектрам при помощи

программы Winmrd фирмы "Bruker", пригодной для обчета неполностью разрешенных спектров.

Данные по микроструктуре ПТМСР и ПТМГР, полученных на разных каталитических системах, представлены в таблице 2.

Установлена общая для ПТМСР и ПТМГР тенденция: полимеры, полученные на **TaCl₅**, содержат больше транс-структур, чем синтезированные на **NbCl₅**. Кроме того, для полимеров, полученных на катализаторе **TaCl₅**, наблюдается выраженное влияние природы мономера на микроструктуру образцов — ПТМГР содержит больше транс-структур, чем ПТМСР. В случае использования **NbCl₅** разницы в микроструктуре ПТМСР и ПТМГР не наблюдается.

Объяснить эти факты можно исходя из рассмотрения механизма синтеза. Общепринятый механизм полимеризации замещенных полиацетиленов на координационных катализаторах включает карбеновое инициирование с последующим ростом через карбен металла и циклические промежуточные продукты. При раскрытии цикла возможно образование двойной связи как цис, так и транс-структуры. При полимеризации в растворе предпочтительным оказывается образование двойной связи цис-структуры, поскольку макромолекула, обогащенная цис-структурами, является более гибкой и поэтому менее стерической затруднена. Для транс-фрагмента макромолекулы жесткость повышена, поэтому образование двойных связей в транс-конфигурации приводит к формированию более стерически затрудненной макромолекулы. Образованию транс-структур в полимере способствует наличие заместителей, поскольку напряженность индивидуальных двойных С=С-связей в полимере меньше, когда они находятся в транс-конфигурации. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем более объемны заместители. Кроме того, влияние оказывает природа катализатора: чем больше координационный радиус координированного атома металла катализатора,

тем сильнее стерические затруднения, возникающие при взаимодействии металла с заместителями при формирующейся двойной связи, что способствует формированию двойной связи в транс-конфигурации. Результирующая структура макроцепи определяется суммарным действием всех факторов.

Большее содержание транс-структур в ПТМСП и ПТМГП, полученных на **TaCl₅**, по сравнению с полимерами, полученными на **NbCl₅**, может быть обусловлено влиянием природы катализатора. Координационный радиус Ta больше, чем координационный радиус Nb, поэтому при полимеризации на **TaCl₅** стерическое взаимодействие заместителей при образующейся двойной связи с координированным металлом катализатора велико и имеет, видимо, большее значение, чем повышение конформационной затрудненности цепи при образовании в ней транс-структур. То, что при синтезе на **TaCl₅** для ПТМГП наблюдается большее содержание транс-структур по сравнению с ПТМСП, может быть связано с тем, что германийсодержащие заместители более объемны, чем кремнийсодержащие. Видимо, и в данном случае эффект меньшей напряженности транс-двойных связей преобладает над конформационной затрудненностью полимерной цепи, содержащей транс-структуры.

При полимеризации на **NbCl₅** стерические взаимодействия заместителей при образующейся двойной связи с координированным металлом катализатора меньше, чем в случае **TaCl₅**. Вследствие этого решающую роль играет снижение конформационной напряженности макроцепи при образовании двойных связей в цис-конфигурации. Поэтому при полимеризации как ТМСП, так и ТМГП происходит образование цис-структур в полимере, несмотря на присутствие объемных заместителей, и влияние природы мономера на микроструктуру не проявляется.

Таблица 2. Характеристики ПТМСП и ПТМГП, полученных на каталитических системах на основе Nb и Ta.

№	Катализатор	$[\eta]$, дл/г, 25 °С, толуол	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание цис- структур в полимере, %
ПТМГП					
1	NbCl ₅	0.512	344.4	2.52	65
2	TaCl ₅	4.20	2717.7	1.44	5
3	TaCl ₅ /BuLi	2.70	1000.0	2.59	10
ПТМСП					
4	NbCl ₅	0.46	230	1.46	65
5	TaCl ₅	4.30	1357.3	1.75	40
6	TaCl ₅ /BuLi	8.20	1300.0	1.22	20

Выход полимера ~100 %. Растворитель толуол, T = 25 °С, $[Mon]/[Cat] = 50$, $[Mon]_0 = 1$ моль/л, время полимеризации 24 ч.; $[Co-cat.]/[Cat] = 1$

При полимеризации ТМСП и ТМГП нами использован также ряд сокатализаторов с разной активностью связи С-металл в реакциях алкилирования - **ViPh₃**, **ТИБА** и **BuLi**. Четкой зависимости между активностью сокатализатора и микроструктурой полимера проследить не удается, выраженного влияния, на микроструктуру полимера также не обнаружено. Разные направление изменения микроструктуры ПТМСП и ПТМГП, получаемых на **NbCl₅** и **TaCl₅** в присутствии добавок с разной восстановительной способностью, остаются неясными. Возможно, присутствие восстанавливающих добавок уменьшает воздействие размеров координационной сферы металла катализатора, ярко выраженное на чистых пентахлоридах ниобия и тантала.

3.2. Влияние температуры полимеризации и природы растворителя на микроструктуру дизамещенных полиацетиленов.

Установлено выраженное влияние температуры проведения полимеризации на геометрическую структуру ПТМСП, для TaCl_5 приводящее к снижению цис-содержания с понижением температуры (от 45% при +80 °С до 30% при -10 °С), а для NbCl_5 - к его повышению (от 55% при +80 °С до 70% при -10 °С). Для ПТМГП наблюдается та же тенденция.

По-видимому, температурные условия способны оказывать двойной эффект на структуру образующегося полимера. Понижение температуры полимеризации одновременно уменьшает как интенсивность взаимодействия между собой заместителей в макроцепи, способствующую образованию цис-структур в полимере, так и напряженность двойных связей, препятствующую образованию двойных связей в цис-конфигурации. Наблюдаемое противоположное для NbCl_5 и TaCl_5 влияние понижения температуры на микроструктуру ПТМСП и ПТМГП может говорить о том, что при полимеризации на NbCl_5 определяющую роль для геометрии формирующейся цепи играет конформационная затрудненность макромолекулы, приводящая к увеличению содержания цис-структур при понижении температуры, тогда как повышение содержания транс-структур с понижением температуры синтеза при полимеризации на пентахлориде тантала свидетельствует о том, что в данном случае определяющую роль играет напряженность формирующейся двойной связи.

Изменение содержания цис-структур в ПТМСП происходит симбатно росту диэлектрической проницаемости растворителя как для полимеров, полученных на NbCl_5 , так и на TaCl_5 , однако выраженное влияние природы растворителя на микроструктуру полимера наблюдается только в случае применения NbCl_5 (таблица 3).

Таблица 3. Характеристики образцов ПТМСП в зависимости от природы растворителя.

№	Растворитель	Диэлектрическая проницаемость растворителя	Выход полимера, %	$[\eta]$, дл/г, 25 °С, толуол	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание цис- структур в полимере, %
1	Циклогексан	2.023	100	0.64	196.4	1.50	45
2	CCl_4	2.238	90	0.83	414.4	1.33	55
3	толуол	2.279	100	0.46	230.0	1.46	65
4	CCl_4 /анизол	4.330	70	0.73	338.2	1.73	70
5	н-хлорбутан	7.390	100	0.45	367.3	1.80	80

$T = 25$ °С, катализатор $NbCl_5$, $[Mon]/[Cat] = 50$, $[Mon]_0 = 1$ моль/л, время полимеризации 24 ч.

Роль растворителя в образовании полимера той или иной микроструктуры, по-видимому, определяется стерическими затруднениями растущей полимерной цепи, к которым приводит сольватация металлоциклобутена при координации растворителя с комплексом переходного металла. При сольватации увеличивается действующий на металлоциклобутен стерический эффект взаимодействия с заместителями при соседней к нему двойной связи, поэтому увеличение ионизирующей способности растворителя способствует образованию цис-структур, выгодных для обеспечения стерически менее затрудненной макроцепи.

3.3. Исследование свойств полученных полимеров.

Свойства ПТМГП в настоящей работе охарактеризованы впервые. ПТМГП - аморфный стеклообразный полимер, имеющий хорошие пленкообразующие и механические свойства (напряжение при разрыве, $\sigma = 23,24$ МПа для ПТМГП, полученного на TaCl_5 и $22,78$ МПа для полученного на NbCl_5 ; удлинение при разрыве, $\epsilon = 8,05$ % и $22,78$ %, соответственно; модуль Юнга, $E = 633,1$ МПа и $802,1$ МПа, соответственно), сравнимые с механическими свойствами ПТМСП (напряжение при разрыве, $\sigma = 22,97$ МПа для ПТМСП, полученного на TaCl_5 и $33,85$ МПа для полученного на NbCl_5 ; удлинение при разрыве, $\epsilon = 42,0$ % и $23,87$ %, соответственно; модуль Юнга, $E = 447,4$ МПа и $701,9$ МПа, соответственно). При исследовании методом ДСК установлено, что температура стеклования полимера лежит выше 300 °С. В атмосфере инертного газа, по данным ТГА, начало разложения ПТМГП наблюдается при 330 °С (5% потери массы). На воздухе потеря массы начинается при 295 °С. Эти данные свидетельствуют о высокой термической и термоокислительной стабильности ПТМГП.

Установлено, что образцы ПТМГП, различающиеся по микроструктуре, демонстрируют избирательное отношение к органическим растворителям (таблица 4). ПТМГП, сильно обогащенный

транс-структурами (95 - 97%), растворим только в CCl_4 и ТГФ, тогда как ПТМГП, содержащий меньшее количество транс-структур (35%), растворим в хлоруглеводородах (CCl_4), ТГФ, ароматических углеводородах (бензол, толуол), но нерастворим в н-алканах C_5 - C_7 . ПТМСП разной микроструктуры также демонстрируют различное отношение к растворителям (таблица 4). Полимеры, характеризующиеся низким и средним содержанием цис-структур (20 - 50%), растворимы как в алифатических углеводородах (C_5 - C_7) и ароматических (толуол), так и в хлоруглеводородах (CCl_4) и ТГФ. ПТМСП, обогащенный цис-структурами (65-80%), растворим в ароматических углеводородах, хлоруглеводородах и ТГФ, но нерастворим в н-алканах C_5 - C_7 . Возможность влиять на отношение полимеров к растворителям имеет большое значение для создания полимерных мембран, устойчивых к органическим веществам.

Таблица 4. Отношение к растворителям ПТМСП и ПТМГП различной микроструктуры.

№	Содержание цис-структур в полимере, %	Пентан	Октан	Циклогексан	Толуол	Четыреххлористый углерод	Тетрагидрофуран
ПТМСП							
1	30	+	+	+	+	+	+
2	40	+	+	+	+	+	+
3	65	-	+	+	+	+	+
3	70	-	+	+	+	+	+
ПТМГП							
4	65	-	+	+	+	+	+
5	5	-	-	-	-	+	+

+ -растворим при комнатной температуре;

- - не растворим при комнатной температуре

Наблюдаемая избирательность растворимости ПГМГП и ПГМСП может быть следствием их разной надмолекулярной организации. При исследовании надмолекулярной организации образцов ПТМСП и ПГМГП методом рентгеновской дифракции установлено, что картина рассеяния ПГМГП содержит 4 диффузных максимума с угловыми положениями $2\Theta \sim 10, 20, \text{ и } 28^\circ$ и дополнительного гало с угловым положением $2\Theta \sim 43^\circ$, являющегося, по-видимому, порядком отражения одного из предыдущих диффузных максимумов. Полуширина соответствующих рефлексов составляет 1.6 и 2.0° для ПГМГП, полученного на TaCl_5 и NbCl_5 , соответственно. Для ПТМСП отличие проявляется в том, что картина рассеяния ПТМСП содержит только 2 (полимеры, полученные на $\text{TaCl}_5/\text{BuLi}$ и $\text{TaCl}_5/\text{ГИБА}$, содержание цис-структур 20 и 50 %, соответственно) или 3 (полимеры, полученные на TaCl_5 и NbCl_5 , содержание цис-структур 30 и 55-70 %, соответственно) диффузных максимума с угловыми положениями $2\Theta \sim 10, 20, \text{ и } 28^\circ$, что указывает на меньшую упорядоченность структуры ПТМСП по сравнению с ПТМГП. Максимумы характеризуются полушириной 2.1° - для ПТМСП, полученного на $\text{TaCl}_5/\text{BuLi}$, 2.1° - для ПГМСП, полученного на $\text{TaCl}_5/\text{ГИБА}$, $2.0^\circ, 2.2 - 2.4^\circ$ - для ПТМСП, полученного на NbCl_5 и TaCl_5 . Таким образом, структуру обоих полимеров можно определить как некое промежуточное между жидкоподобным (истинно аморфным) состоянием системы и упорядоченным (кристаллическим или жидкокристаллическим) состоянием. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что ПТМСП и ПТМГП имеют двухфазную структуру, характеризующуюся наличием областей менее упорядоченных и с повышенным уровнем порядка. Основываясь на числе рефлексов дифракционного спектра и полуширине соответствующих рефлексов, а следовательно, размере областей когерентного рассеяния, можно выделить более регулярный ПТМГП, сильно обогащенный (95%) транс-структурами, и две менее

упорядоченные группы ПТМГП и ПТМСП смешанной микроструктуры, несколько различающихся по регулярности.

Причина двухфазности морфологии и разной степени упорядоченности ПТМСП и ПТМГП различной геометрической структуры может заключаться в их различных молекулярных характеристиках. Нами совместно с Институтом высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург) (д.х.н. И.Н. Штенникова и сотр.) и Научно-исследовательским институтом физики Санкт-Петербургского государственного университета (д.х.н. Е.И. Рюмцев и сотр.) была исследована равновесная жесткость цепи ПТМСП и ПТМГП и определена степень внутримолекулярной упорядоченности ее элементов (значения эффекта Керра) для полимеров различной микроструктуры. Величина сегмента Куна для ПТМСП, синтезированного на NbCl_5 , в несколько раз меньше (37×10^{-8} см (~14 звеньев) и 33×10^{-8} см (~13 звеньев) для полимера, содержащего 60% и 70% цис-структур, соответственно), чем для полимера, полученного на TaCl_5 (90×10^{-8} см (~36 звеньев) и 80×10^{-8} см (~32 звеньев) для ПТМСП, содержащего 35 и 45% цис-структур, соответственно). Это говорит о большей гибкости макроцепей ПТМСП, синтезированного на NbCl_5 , по сравнению с полученным на TaCl_5 . Для ПТМГП термодинамическая жесткость также уменьшается с увеличением содержания цис-структур в полимере - величина сегмента Куна составляет 80 - 100×10^{-8} см (~38 звеньев) для ПТМГП, содержащего 5% цис-структур, и 50×10^{-8} см (~19 звеньев) для полимера, содержащего 65 % цис-структур.

Длина непрерывных последовательностей звеньев одинаковой микроструктуры также влияет на термодинамическую жесткость макромолекулы. Результаты исследования двойного лучепреломления, вызванного внешним электрическим полем (электрооптического эффекта Керра), в растворах ПТМСП указывают на различные длины непрерывных цис- или транс-последовательностей в полимерах, полученных на разных

каталитических системах. Так, величины эффекта Керра для ПТМСП, полученного на NbCl_5 и содержащего 70% цис-структур, существенно меньше, чем для полимера, полученного на TaCl_5 и содержащего 30% цис-структур. Это дает основания предположить, что ПТМСП, полученный на TaCl_5 , содержит значительно более длинные последовательности звеньев одинаковой геометрии, чем ПТМСП, полученный на NbCl_5 . Таким образом, наиболее плотная упаковка в упорядоченных областях возможна для жесткоцепных состоящих из длинных последовательностей звеньев одинаковой микроструктуры макроцепей, для которых возникает сильное межмолекулярное взаимодействие. Это реализуется в наиболее регулярном ПТМГП, содержащем преимущественно транс-структуры, и поэтому он растворим в самом ограниченном круге растворителей (только в CCl_4 и ТГФ). Для полимеров смешанного цис-транс-состава, содержащих значительные количества как цис-, так и транс-структур, упаковка жестких транс-последовательностей в упорядоченных областях макромолекулы может быть реализована только при достаточной гибкости макроцепи, которую обеспечивает гибкость цис-участков. Поэтому для ПТМГП и ПТМСП смешанной микроструктуры избирательность в отношении к растворителям может реализовываться только при достаточном содержании цис-структур в полимере.

Нами установлены различия в газопроницаемости и геометрической плотности пленок образцов полимеров, имеющих разное соотношение цис- и транс-структур. Хорошая корреляция значений газопроницаемости ПТМГП и ПТМСП с плотностью образцов (таблица 5) и различия в плотности говорят о том, что эти полимеры имеют разный свободный объем, величина которого обуславливает уровень газопроницаемости. Для ПТМГП, содержащего 95% транс-структур, плотность ниже, а газопроницаемость выше, чем для образца смешанной микроструктуры, содержащего близкие количества цис- и транс-структур. Это может

объясняться тем, что в ПТМГП, содержащем преимущественно транс-структуры, из-за жесткости транс-участков рыхлые области, отвечающие за газопроницаемость, плохо упакованы и содержат большие элементы свободного объема. Для ПТМГП с высоким содержанием цис-структур характерна более плотная упаковка в рыхлых областях благодаря гибкости цис-участков, облегчающих взаимное упорядочивание макроцепей.

Таблица 5. Параметры газопроницаемости ПТМСП и ПТМГП, полученных на разных каталитических системах.

№	Катализатор	Содержание цис-структур в полимере, %	Геометрическая плотность полимера, г/см ³	Проницаемость по кислороду, P _{O₂} x 10 ⁷ см ³ см/см ² с см Hg	α_{O_2/N_2}
ПТМСП					
1	TaCl ₅	30	0.79	9.05	1.75
2	TaCl ₅ /BuLi	20	0.74	11.30	1.50
3	TaCl ₅ /ТИБА	50	0.75	10.04	1.60
4	NbCl ₅	65	0.82	6.90	1.75
ПТМГП					
5	TaCl ₅	5	1.11	3.33	1.88
6	NbCl ₅	65	1.17	1.83	2.35

Для ПТМСП картина аналогична. Как и в случае ПТМГП, полимеры, содержащие много транс-структур, имеют менее регулярную межмолекулярную упаковку рыхлых областей. Для ПТМСП, содержащего более половины цис-структур, установлена более высокая геометрическая плотность и меньшая газопроницаемость. Таким образом, свободный объем и газопроницаемость двухфазных аморфных ПТМГП и ПТМСП обусловлены структурой рыхлых областей полимера и долей этих областей в полимере.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование процесса образования полимеров различной микроструктуры при полимеризации 1,2-дизамещенных ацетиленов 1-триметилсилил-1-пропина и 1-триметилгермил-1-пропина. Установлено, что образованию цис-структур в полимерах способствуют уменьшение размеров гетероатома заместителя мономера и размеров координационной сферы иона металла катализатора и увеличение ионизирующей способности растворителя. Целенаправленным выбором условий полимеризации получены полимеры поли(1-триметилсилил-1-пропина) и поли(1-триметилгермил-1-пропина) в широком диапазоне цис-/транс- состава.
2. Для полимеризации германийсодержащего представителя 1,2-дизамещенных ацетиленов - 1-триметилгермил-1-пропина (ТМГП) впервые использованы различные каталитические системы на основе пентахлоридов ниобия и тантала и охарактеризованы свойства полученных полимеров различного цис-/транс-состава. Впервые получен дизамещенный полиацетилен - ПГМГП, содержащий практически только транс-структуры.
3. Разработан метод определения содержания цис- и транс-звеньев в ПГМГП и ПГМСП по ЯМР C^{13} спектрам с интерпретацией структур с привлечением теоретического и экспериментального анализа колебательных спектров полимеров различного геометрического состава.
4. Показано, что термодинамическая гибкость цепей синтезированных дизамещенных полиацетиленов ПГМСП и ПГМГП, различающихся по микроструктуре, определяется содержанием цис- и транс-структур. Величина сегмента Куна для ПГМСП и ПГМГП, содержащих преимущественно цис-структуры, существенно меньше, чем для полимеров, содержащих в основном транс-структуры.

5. Для полученных аморфных ПТМСП и ПТМГП методами рентгено-структурного анализа обнаружена двухфазность морфологии, состоящей из разупорядоченных областей и областей с большим уровнем порядка. Характер морфологии определяется термодинамической жесткостью цепей полимеров. Наличие упорядоченных областей в полимерах определяется плотным упаковыванием жестких однородных последовательностей транс-звеньев. Роль гибких цис-фрагментов макроцепей заключается в облегчении плотного упаковывания транс-фрагментов, а присутствие рыхлых областей в полимерах обусловлено ограниченными возможностями этой упаковки.

6. Обнаружено, что ПТМСП и ПТМГП, полученные в различных условиях и различающихся по микроструктуре и морфологии, характеризуются различными свойствами газопроницаемости и различной устойчивостью к органическим растворителям. Газопроницаемость определяется структурой рыхлых областей полимера и значительно более высока для разупорядоченных полимеров, чем для регулярных. Избирательность по отношению к растворителям определяется организацией регулярных областей полимера. Наибольшая избирательность по отношению к растворителям наблюдается для полимеров с высокой степенью упорядоченности.

7. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности управления конфигурацией и, следовательно, свойствами 1,2-дизамещенных полиацетиленов синтетическими методами. Это открывает перспективы для успешного решения проблемы создания мембранных материалов с контролируемыми характеристиками.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. В.С. Хотимский, М.В. Чиркова, Е.Г. Литвинова, А.И. Ребров, Е.М. Антипов. Синтез и свойства поли (1-триметилгермил-1-пропина). //Высокомолек. соед. 2001, т.43, № 6, с. 577-582.
2. V.S. Khotimsky, M.V. Tchirkova, E.G. Litvinova, A.I. Rebrov, G.N. Bondarenko. Poly[l-(trimethylgenny)l-1-propyne] and Poly[l-(trimethylsilyl)-l-1-propyne] with Varying Geometry. Synthesis and Study of Properties. //J. Polym.Sci., Part A: Polym Chem., 2003,41,14,2133-2155.
3. В.М. Поликарпов, Е.Е. Антипов, И.В. Разумовская, И.С. Брянцева, Е.Г. Литвинова, М.В. Чиркова, Ю.М. Королев, В.С. Хотимский, Е.М. Антипов. Сравнительный анализ структуры мембранных кремний- и германийсодержащих полимеров. //Высокомолек. соед., 2002, т. 44, №.4, с. 341-351.
4. Г.М. Павлов, Н.П. Евлампиева, Н.А. Михайлова, Е.В. Корнеева, Е.И. Рюмцев, В.С. Хотимский, Е.Г. Литвинова, М.В. Чиркова. Гидродинамические и молекулярные характеристики поли (1-триметилгермил-1-пропина). //Журнал прикл. химии. 2001, т. 73, № 2, с. 281.
5. С.В. Бушин, И.Н. Штенникова, Г.Ф. Колбина, В.С. Хотимский, Е.Г. Литвинова, М.В. Чиркова. Гидродинамические и конформационные свойства молекул поли(1-триметилсиллил-1-пропина), полученного на катализаторе $NbCl_5$. //Журнал прикл. химии. 2002, т. 75, № 8, с. 1334-1336.
6. М.В. Чиркова, Е.Г. Литвинова, А.И. Ребров, А.А. Левченко, Е.М. Антипов, В.С. Хотимский. Синтез и газоразделительные характеристики кремний- и германийсодержащих полиацетиленов различной структуры. /Сборник тезисов Всероссийской научной конференции "Мембраны-98", Москва, 5-10 октября 1998г., с. 74.

7. M.V. Chirkova, E.G. Litvinova, A.I. Rebrov, A.A. Levchenko, E.M. Antipov, V.S. Khotimsky. The influence of geometric structure and chain configuration on gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(1-trimethylgermyl-1-propyne). /Book of Abstracts ICOM'99, Toronto, Canada, 1999, p. 40.
8. М.В. Чиркова, Е.Г. Литвинова, А.И. Ребров, Е.М. Антипов, В.С. Хотимский. Синтез и свойства элементоорганических 1,2-замещенных полиацетиленов различной микроструктуры. /Тезисы докладов Второго Всероссийского Каргинского симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века", 29-31 мая 2000г., Черногловка, часть 2, с. 45.
9. М.В. Чиркова, Е.Г. Литвинова, И.Н. Штенникова, В.С. Хотимский. Микроструктура, конформация и газоразделительные свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина) и поли(1-триметилгермил-1-пропина). /Материалы Всероссийской научной конференции "Мембраны-01, Москва, 2-5 октября 2001г., с. 112.
10. M.V. Tchirkova. Geometric structure and chain packing of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) and their permeation properties. /Book of Abstracts Network Young Membrains 3rd meeting, Delft, Netherlands, 2001, p. 140.
11. В.С. Хотимский, М.В. Чиркова, Е.Г. Литвинова, А.И. Ребров, Г.Н. Бондаренко. Микроструктура 1,2-дизамещенных полиацетиленов поли(1-триметилгермил-1-пропина) и поли(1-триметилсилил-1-пропина) и свойства полимеров. /Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября 2003г., с. 453.

Принято к исполнению 02/04/2004
Исполнено 05/04/2004

Заказ № 107
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095)318-40-68
[www autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

✱ - 8 9 3 5