

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.345:542.952

АДДИТИВНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТРИЦИКЛОНОНЕНА С ДИМЕРОМ НОРБОРНАДИЕНА-2,5

© 2019 г. Д. А. Алентьев^а, Д. М. Джапаридзе^а, М. В. Бермешев^{а,*}, Л. Э. Старанникова^а,
М. П. Филатова^а, Ю. П. Ямпольский^а, Е. Ш. Финкельштейн^а

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

*e-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 26.07.2019 г.

Синтезирована серия аддитивных сополимеров 3-триметилсилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена с бифункциональным сомономером – димером норборнадиена-2,5. Продемонстрировано, что при введении небольшого количества димера норборнадиена-2,5 (до 0.3 мол. %) наблюдается увеличение молекулярной массы полимера. При использовании большого количества димера норборнадиена-2,5 образуются шитые нерастворимые полимеры. На примере сополимера, содержащего 0.3 мол. % звеньев димера норборнадиена-2,5, показано, что введение бифункционального сомономера не приводит к существенному снижению газопроницаемости, а разработанный метод может применяться для увеличения молекулярных масс аддитивных полимеров, улучшения их механических свойств и придания полимерам устойчивости к пластификации.

DOI: 10.1134/S2308113919060020

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий активно проводится поиск новых полимерных материалов для мембранного газоразделения. Одним из результатов такого поиска стал успешный синтез новых классов высокопроницаемых стеклообразных полимеров: полиацетиленов [1–4], полимеров с внутренней микропористостью [5–7], термически перегруппированных полимеров [8, 9] и т.д. Эти полимеры обладают рекордными коэффициентами газопроницаемости. Однако их практическое использование ограничено вследствие ряда причин [10–13]: старение во времени из-за большого свободного объема (по релаксационным, сорбционным и другим механизмам), низкая селективность разделения газов, недостаточно хорошие механические свойства и т.д. Привлекательным классом высокопроницаемых стеклообразных полимеров являются аддитивные полинорборнены, содержащие группы Me₃Si. Они обладают большим свободным объемом и являются микропористыми материалами. Эти полимеры представляют интерес для разделения газобразных углеводородов и выделения фракции C₃₊ из природного и попутного нефтяного газов [14–16]. Однако у них есть недостатки, характерные для стеклообразных полимеров (такие как старение, в отдельных случаях – не очень хорошие пленкообразующие свойства из-за сложности получения высокомолекулярных продуктов

при полимеризации), и, кроме того, они подвержены пластификации углеводородами C₃₊. Введение бифункциональных сомономеров на стадии полимеризации может способствовать устранению указанных недостатков. При их применении, в зависимости от их количества, могут образовываться разветвленные или шитые полимерные структуры, которые могут иметь лучшие пленкообразующие свойства, большую устойчивость к углеводородам C₃₊, а также, возможно, большую стабильность свойств во времени [17]. В настоящей работе в качестве бифункционального сомономера предложен димер норборнадиена-2,5. Данный мономер содержит две химически эквивалентные двойные связи, способные к полимеризации и находящиеся на значительном расстоянии относительно друг друга (по сравнению, например, с норборнадиеном-2,5). Ранее было показано, что указанный димер обладает высокой активностью в аддитивной гомополимеризации, которая приводила к образованию нерастворимых шитых микропористых полимеров с высокой удельной поверхностью [18]. Это свидетельствует о том, что димер норборнадиена-2,5 подходит в качестве сомономера для создания разветвленных и шитых полимеров при аддитивной полимеризации Me₃Si-замещенных норборненов, а также ввиду высокой пористости гомополимеров на его основе. Нам представлялось, что при использовании его в качестве модифика-

тора не должно наблюдаться значительного снижения уровня газопроницаемости Me_3Si -замещенных аддитивных полинорборненов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Avance™ DRX-500” (“Bruker”, США) на рабочей частоте 500.13 МГц. В качестве растворителя использовали CDCl_3 . Сигналы относили по остаточным протонам в CDCl_3 (7.24 м.д.). Молекулярную массу полимеров оценивали методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе высокого давления “Waters” (США) (колонка Microgel mix 1–5 мкм 500 мм × 7.7 мм Chrompack, растворитель – ТГФ, объем пробы 100 мкл, концентрация образцов 1–2 мг/мл), оснащенном рефрактометрическим детектором. Калибровку проводили по полистирольным стандартам с $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$. Расчет молекулярно-массовых характеристик осуществляли по калибровочной зависимости, которая является линейной в диапазоне $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$.

Газохроматографический анализ выполняли на газовом хроматографе “Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия) с капиллярной колонкой “SGE Analytical Science” (Австралия) (капиллярная колонка PDMS DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), 25 м × 0.32 мм, газ-носитель азот) и пламенно-ионизационным детектором (температура на детекторе 200°C, расход водорода 25 мл/мин, воздуха – 250 мл/мин, азота – 25 мл/мин). Параметры колонки: температура термостатирования колонки 40°C, давление газа-носителя 71.519 кПа, поток газа-носителя 2.5 мл/мин, скорость газа-носителя 39.7 см/с, сбросный расход 30 мл/мин. Температура на испарителе 250°C.

Механические свойства полимерных пленок определяли с использованием разрывной машины (скорость деформации 0.33 мм/с, длина пленки 1.00 см).

Толуол абсолютизировали кипячением над Na (4 ч) с последующей перегонкой в аргоне. Хлороформ абсолютизировали кипячением над CaH_2 (5 ч) с последующей перегонкой в аргоне. Абсолютные растворители хранили в аргоне. Ацетат палладия, тетракис-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF), трициклогексилфосфин (PCu_3) (“Aldrich”), метанол, этанол использовали без дополнительной очистки.

3-Триметилсиллилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен (TCNSi) получали по стандартной методике путем исчерпывающего метилирования 3-трихлорсиллилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена метилиодидом [19].

Димер норборнадиена (DNBD) синтезировали в виде смеси с тримером норборнадиена-2,5 (4 : 1) олигомеризацией норборнадиена-2,5 в присутствии $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [20] и выделяли в чистом виде (>98%) многократной перекристаллизацией из этанола.

Аддитивная сополимеризация TCNSi с DNBD

Процедура описана на примере сополимеризации TCNSi с DNBD при соотношении TCNSi : DNBD : $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: NaBARF : $\text{PCu}_3 = 3000 : 10 : 1 : 5 : 2$. Другие эксперименты проводились аналогично. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в реактор Шленка помещали 1.69 мг (7.53×10^{-3} ммоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 33.36 мг (3.76×10^{-2} ммоль) NaBARF и 4.22 мг (1.51×10^{-2} ммоль) PCu_3 . Реактор Шленка три раза вакуумировали и заполняли аргоном, затем в инертной атмосфере вводили 7.31 мл абсолютного хлороформа. Смесь перемешивали 5 мин. В предварительно трижды откакумированную и заполненную аргоном круглодонную стеклянную ампулу вводили 1.50 г (7.80 ммоль) TCNSi, 0.552 мл (2.60×10^{-2} ммоль) раствора DNBD в абсолютном хлороформе (4.70×10^{-2} моль/л) и 5 мл абсолютного толуола. Полимеризацию инициировали добавлением 2.52 мл (2.60×10^{-3} ммоль Pd) каталитической смеси. Смесь перемешивали, ампулу запаивали и оставляли при 30°C на 160 ч. Затем реакционную смесь растворяли в толуоле (2 мл) и осаждали в метанол. Полимер отделяли, промывали 3 раза метанолом и сушили в вакууме. Полимер дважды переосаждали из толуола в метанол и сушили в вакууме при 80–90°C до постоянной массы. Выход 1.02 г (68%). $M_w = 1.1 \times 10^6$, $\bar{D} = 5.4$.

ЯМР-спектры сополимера оказались идентичными спектрам TCNSi [19]. Механические свойства: $E = 640$ МПа, $\epsilon = 11\%$, $\sigma = 33$ МПа.

Приготовление пленок и измерение коэффициентов газопроницаемости

Пленки получали поливом на целлофановую подложку из 5%-ного раствора полимера в толуоле. После испарения растворителя пленку выдерживали в вакууме до постоянной массы (остаточное давление при вакуумировании составляло не более 1 мм рт. ст.). Толщина пленок 80–90 мкм.

Коэффициенты проницаемости газов измеряли на газохроматографической установке при температуре 20–22°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм. Поток пенетранта пропускали при атмосферном давлении сверху пленки, а снизу пленки подавали при атмосферном давлении газ-носитель He (при определении $P(\text{He})$ и $P(\text{H}_2)$ – азот). Погрешность измерения коэффициентов газопроницаемости 5–10%.

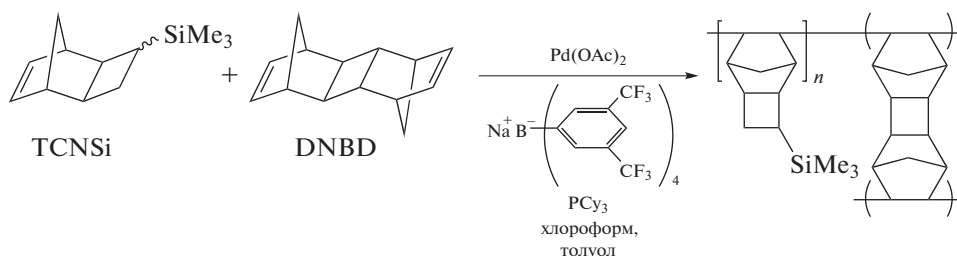
Таблица 1. Аддитивная сополимеризация TCNSi с DNBD

Содержание DNBD в смеси мономеров, мол. %	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	\bar{D}	Содержание звеньев DNBD в сополимере*, мол. %
0	56	637	2.9	0
0.01	65	647	3.1	0.015
0.05	68	689	3.2	0.08
0.1	61	747	4.0	0.15
0.3	68	1098	5.4	0.45
1	67	Не растворяется		1.5
3	69			4.5

* Рассчитано из содержания DNBD в исходной смеси мономеров и выхода полимера (конверсия DNBD составляет 100% по данным ГЖХ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе была изучена аддитивная сополимеризация 3-триметилсилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена с димером норборнадиена-2,5.



Сополимеризацию осуществляли в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/NaBARF/PCy₃, при мольном соотношении TCNSi : катализатор = 3000 : 1 и различных соотношениях TCNSi : DNBD (табл. 1). Растворителем служила система толуол–хлороформ (70 об. % толуола).

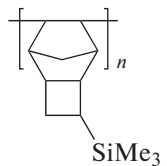
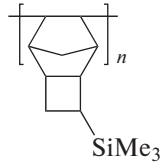
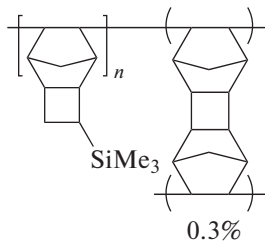
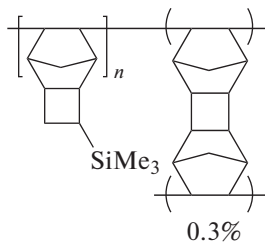
Показано, что введение DNBD в качестве сомономера даже в небольшом количестве (менее 0.1 мол. %) способствует повышению молекулярной массы полимера. Введение DNBD в количестве 1 мол. % и более приводит к образованию геля, содержащего сшитый нерастворимый полимер, причем степень сшивки возрастает с увеличением количества сомономера: при 1 мол. % DNBD сополимер набухает сильнее, чем при 3 мол. %. Для дальнейшего изучения свойств был выбран сополимер, содержащий 0.3 мол. % звеньев DNBD : он остается растворимым, при этом его молекулярная масса достигает 1.1×10^6 . Необходимо отметить, что ранее не удавалось достичь таких высоких молекулярных масс при аддитивной гомополимеризации TCNSi. Согласно данным ЯМР-

спектроскопии, в результате сополимеризации образуется разветвленный полимер: в спектрах полимеров отсутствуют сигналы двойных связей. Это указывает на то, что обе двойные связи DNBD вступают в полимеризацию.

Данные по газопроницаемости аддитивного сополимера TCNSi с 0.3 мол. % DNBD, а также гомополимеров TCNSi, полученных в присутствии различных каталитических систем, представлены в табл. 2. Приведенные данные свидетельствуют о том, что введение DNBD практически не сказывается на проницаемости постоянных газов по сравнению с PTCNSi [21] и вызывает снижение на 25% проницаемости углеводородов C₃₊. Это, по-видимому, связано с тем, что в присутствии углеводородов сополимер пластифицируется в меньшей степени, чем гомополимер на основе TCNSi, поскольку сополимер является разветвленным.

Значения идеальных селективностей газоразделения сополимера в большинстве случаев близки к значениям для PTCNSi. Исключение состав-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости газов PTCNSi и сополимера TCNSi с DNBD

Полимер, №	Структура полимера	Значения P (Баррер) для газов								
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
1* [14]		930	2060	990	390	5300	1010	1360	1470	13030
2** [21]		1270	2820	1080	430	5980	1130	1720	1880	14700
3		1300	2780	1040	430	5400	1030	1640	1450	10800
4***		1460	3250	1470	670	7060	1650	2270	2300	16800

Примечание. 1 Баррер = 10^{-10} см³(н. у.) см см⁻² с⁻¹ см рт.ст.⁻¹

*Полимер синтезирован с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂/B(C₆F₅)₃ и ** SiPrPd(cinn)Cl/NaBARF/PCy₃.

*** Газотранспортные свойства измерены после выдерживания пленки в этаноле.

ляют селективности разделения углеводородов (C₃/C₁ и C₄/C₁), значения которых для сополимера ниже, чем для PTCNSi.

Обработка сополимера TCNSi с 0.3 мол. % DNBD этанолом приводила к эффекту, характерному для высокопроницаемых стеклообразных полимеров [15, 22], – увеличению коэффициентов газопроницаемости (на 10–60%) и небольшому снижению селективности разделения газов (табл. 2 и 3).

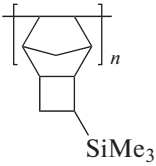
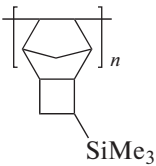
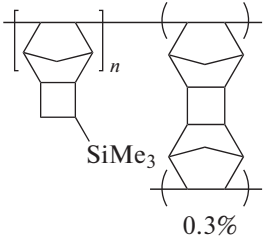
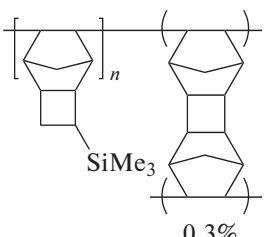
По механическим свойствам аддитивный сополимер TCNSi с 0.3 мол. % DNBD (модуль Юнга $E = 640$ МПа, относительное удлинение при разрыве $\epsilon = 11\%$, прочность на разрыв $\sigma = 33$ МПа)

оказался близок к аддитивному гомополимеру TCNSi ($E = 650$ МПа, $\epsilon = 8\%$, $\sigma = 35$ МПа). Эти данные указывают на то, что введение 0.3 мол. % бифункциональных звеньев в аддитивный PTCNSi способствует небольшому увеличению относительного удлинения при разрыве и незначительному снижению прочности на разрыв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ модификации аддитивных полинорборненов на примере поли(3-триметилсилилтрициклононена), позволяющий повышать их молекулярную массу за счет форми-

Таблица 3. Селективности разделения газов для поли(TCNSi) и сополимера TCNSi с DNBD

Полимер	Структура полимера	Идеальная селективность газоразделения						
		O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	H ₂ /CH ₄	C ₃ /C ₁	C ₄ /C ₁
1* [14]		2.5	5.2	14	2.4	2.0	1.5	13
2** [21]		2.5	5.3	14	3.0	2.5	1.7	13
3		2.4	5.2	12.5	3.0	2.7	1.4	10.5
4***		2.2	4.3	10.5	2.2	2.0	1.4	10.2

*Полимер синтезирован с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂/B(C₆F₅)₃ и ** SiPrPd(cinn)Cl/NaBARF/PCy₃.
 *** Газотранспортные свойства измерены после выдерживания пленки в этаноле.

рования разветвленных структур. Проведенные исследования в дальнейшем помогут решить проблемы, связанные с образованием в аддитивной полимеризации низкомолекулярных продуктов, придавать хорошие пленкообразующие свойства перспективным для мембранного газоразделения кремнийсодержащим полиинорборненам, не способным формировать пленки, а также придавать полимерам устойчивость к пластификации углеводородами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
2. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Y.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
3. Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 25. P. 8991.
4. Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Legkov S.A., Khotimskiy V.S., Levin I.S., Borisov I.L., Maksimov A.L., Volkov V.V., Karakhanov E.A., Volkov A.V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 554. P. 211.

5. *McKeown N.B., Budd P.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. № 8. P. 675.
6. *Borisov I., Bakhtin D., Luque-Alled Jose M., Rybakova A., Makarova V., Foster A.B., Harrison W.J., Volkov V., Poleyeva V., Gorgojo P., Prestat E., Budd P.M., Volkov A.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 11. P. 6417.
7. *Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Y., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B.* // *Science.* 2013. V. 339. № 6117. P. 303.
8. *Park H.B., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J., Pas S.J., Mudie S.T., Wagner E.V., Freeman B.D., Cookson D.J.* // *Science.* 2007. V. 318. № P. 254.
9. *Kim S., Lee Y.M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 43. P. 1.
10. *Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
11. *Hill A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D.* // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 243. № 1–2. P. 37.
12. *Yin H., Chapala P., Bermeshev M., Schönhals A., Böhring M.* // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. № 8. P. 813.
13. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 5. P. 721.
14. *Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 17. P. 7165.
15. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakh-tin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 22. P. 8055.
16. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. № 7. P. 879.
17. *Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B.L., Li X., Claverie J.P.* // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 3. P. 920.
18. *Alentiev D., Dzhaparidze D., Gavrilova N., Shantarovich V., Kiseleva E., Topchiy M., Asachenko A., Gribanov P., Nechaev M., Legkov S., Bondarenko G., Bermeshev M.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 12. P. 1382.
19. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Lakh-tin V.G., Finkelshtein E.Sh.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 46. P. 6091.
20. *Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В.* // *Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения.* М.: Химия, 1999.
21. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. № 40. P. 19393.
22. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 12. P. 1234.