

УДК 541.64:547.344:546(882+883)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ 1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕНТАБРОМИДОВ Nb И Ta

© 2019 г. С. М. Матсон^{а,*}, А. А. Коссов^а, В. П. Макрушин^а, И. С. Левин^а,
Н. А. Жилиева^а, Е. Г. Литвинова^а, В. С. Хотимский^а

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

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

Поступила в редакцию 22.05.2019 г.

После доработки 07.06.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Исследована полимеризация 1-триметилсилил-1-пропина с использованием каталитических систем на основе пентабромидов Nb(V) и Ta(V) с металлоорганическими сокатализаторами Ph₃Bi, Ph₄Sn, Bu₄Sn, Ph₃SiH и Et₃SiH. Применение систем на основе NbBr₅ носит выраженный *цис*-стереоспецифический характер и приводит к образованию *цис*-обогащенного поли(1-триметилсилил-1-пропина) (содержание *цис*-звеньев 70%), в то время как в присутствии каталитических систем на основе TaBr₅ образуется поли(1-триметилсилил-1-пропин) смешанного конфигурационного состава (содержание *цис*-звеньев 50–65%). С повышением *цис*-содержания существенно возрастает устойчивость поли(1-триметилсилил-1-пропина) к растворителям. Поли(1-триметилсилил-1-пропин) с содержанием *цис*-звеньев выше 70%, полученный на NbBr₅-содержащих системах в циклогексане, приобретает устойчивость к алифатическим и ароматическим углеводородам, а *цис*-регулярный поли(1-триметилсилил-1-пропин), полученный на NbBr₅-содержащих системах в толуоле, становится полностью нерастворимым. Результаты РСА указывают на увеличение плотности упаковки полимера при переходе от смешанного конфигурационного состава к *цис*-регулярному. Прочные пленочные мембраны поли(1-триметилсилил-1-пропина) имеют ультравысокие коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам (например, $P_{O_2} = 8500–11000$ баррер, $\alpha_{O_2/N_2} = 1.5–1.9$). По данным низкотемпературной сорбции–десорции аргона синтезированный поли(1-триметилсилил-1-пропин) характеризуется высокими значениями общей удельной поверхности по БЭТ (870–1050 м²/г) и наличием микропористости. Установлено, что более высокие коэффициенты проницаемости коррелируют с ростом удельной поверхности по БЭТ.

DOI: 10.1134/S2308114719010126

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес исследователей к полимерам 1,2-дизамещенных ацетиленов объясняется их высокими параметрами газопереноса [1–3]. Si-содержащий поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) является одним из самых известных и изучаемых представителей этого класса полимеров [1, 3, 4]. Этот стеклообразный аморфный полимер демонстрирует ультравысокие параметры газопроницаемости (например, $P_{O_2} = 8000–10000$ баррер) наряду с хорошими механическими свойствами, высокой термической и термоокислительной стабильностью [4–6]. Необычно высокие параметры газопроницаемости

ПТМСП, характеризующегося высокими значениями удельной поверхности по БЭТ, обусловлены нанопористой архитектурой, в которой поры большего размера взаимосвязаны с селективными микропорами (<2 нм) [7–9]. Формирование такой структуры является следствием высокой жесткости макромолекул 1,2-дизамещенных полиацетиленов, содержащих чередующиеся двойные связи C=C в основной цепи и боковые объемные заместители, что приводит к рыхлой упаковке цепей и, следовательно, к низкой плотности и высокому свободному объему ПТМСП (доля свободного объема ~0.3) [10–12].

Чрезвычайно высокий свободный объем и пористая структура, характерные для ПТМСП и ряда представителей стеклообразных 1,2-дизамещенных полиацетиленов, обуславливают необычные для стеклообразных полимеров свойства, а именно рост проницаемости с увеличением размера молекулы-пенетранта [13–15]. Наличие такой структуры делает полимер подобным ультрамикрорпористому материалу, в котором транспорт молекул через поры происходит за счет конкурирующих сорбции и поверхностной диффузии вдоль внутренней поверхности этих каналов [7]. Еще более интересно значительное повышение селективности разделения в смеси *n*-бутан–метан, вызванное сильным понижением (на ~90%) проницаемости метана в смеси, по сравнению с индивидуальной проницаемостью [16–18].

Уникальный по своим газопроницаемым свойствам, имеющий прекрасные механические и термоокислительные свойства, ПТМСП является интересным объектом в контексте исследования взаимосвязей структура–свойства.

Эффективными каталитическими системами для синтеза ПТМСП, как и для других стерически затрудненных 1,2-дизамещенных полиацетиленов, являются системы на основе пентагалогенидов переходных металлов Ta(V) и Nb(V). Еще в самых ранних работах по синтезу ПТМСП было обнаружено, что образцы полимеров, полученные в разных полимеризационных условиях, имеют несколько различающуюся растворимость [18–21]. Например, ПТМСП, синтезированный на NbCl₅ в толуоле, имеет схожий набор растворителей с ПТМСП, полученным на TaCl₅ в толуоле, однако он оказался не растворим в пентане, гексане и гептане, а ПТМСП, полученный на NbF₅, полностью не растворим в толуоле [19–22]. Было предположено, что различная растворимость ПТМСП может быть связана с геометрической изомерией звеньев макромолекулы.

Ранее наша группа провела обширное исследование влияния условий синтеза (каталитическая система, растворитель и температура полимеризации), иницируемого пентахлоридами Nb и Ta, на геометрическую структуру и свойства ПТМСП и его Ge-содержащего аналога поли(1-триметилгермил-1-пропина) (ПТМГП) [22, 23]. Было установлено, что геометрический состав имеет принципиальное значение для надмолекулярной организации полимера, поскольку плотность упаковки макроцепей обуславливается термодинамической гибкостью цепей, зависящей от конфигурационного состава полимера. Так, ПТМСП, полученные на каталитических системах на основе TaCl₅, имели небольшое преобладание *транс*-звеньев (~40% *цис*-звеньев), а ПТМСП, полученные на каталитических системах на основе NbCl₅, имели небольшое преимущество зве-

ньев *цис*-типа (60% *цис*-звеньев). Более высокая резистентность ПТМСП, полученного на системе на основе NbCl₅, связана с более плотной упаковкой макроцепей по сравнению с ПТМСП, обогащенным *транс*-звеньями. Для ПТМГП разница в *цис*-/*транс*-составе полимера в зависимости от каталитической системы была еще более значительной, и использование каталитических систем на основе TaCl₅ позволило получить высоко регулярный ПТМГП *транс*-типа с очень высокой устойчивостью к органическим растворителям, которая обеспечивалась высокой степенью надмолекулярной упорядоченности регулярных *транс*-цепей.

В настоящем исследовании мы исходили из того, что возможности влияния каталитического комплекса и других условий полимеризации на стереосостав полимера в основном связаны со стерическими факторами. Согласно общепринятому механизму полимеризации дизамещенных ацетиленов, рост цепи происходит по механизму метатезиса, включающему карбеновое иницирование и последующий рост через карбен металла ($\sim CR_1=ML_n$) и металлциклобутеновый промежуточный продукт [24–27]. Предполагается, что раскрытие цикла в *цис*- или *транс*-форму происходит таким образом, чтобы стерическая напряженность между координированным металлом и заместителями растущей полимерной цепи были минимальны. Принимая это во внимание, можно ожидать, что использование каталитических комплексов на основе пентабромидов Nb и Ta с большим по сравнению с пентахлоридами Nb и Ta объемом активного центра, содержащего координированный металл ML_n , позволит повысить стереорегулярность ПТМСП.

В настоящей работе было проведено изучение синтеза ПТМСП с использованием каталитических систем на основе чистых пентабромидов Nb(V) и Ta(V) и с металлоорганическими сокатализаторами Ph₃Bi, Ph₄Sn, Bu₄Sn, Ph₃SiH и Et₃SiH. Из указанных каталитических систем в литературе приводятся данные только по синтезу ПТМСП на чистых NbBr₅ и TaBr₅ в толуоле и параметры проницаемости полимеров по кислороду и азоту [17–19]. Получение ПТМСП с использованием других каталитических систем на основе пентабромидов Nb(V) и Ta(V) проведен в настоящей работе впервые. В статье подробно исследовано влияние условий синтеза на степень стереорегулярности, надмолекулярную организацию и свойства полученных полимеров. Были исследованы растворимость в органических веществах и проницаемость по индивидуальным газам O₂, N₂, H₂ и CO₂ для полученных полимеров с разным *цис*-/*транс*-составом. Для оценки степени упорядоченности ПТМСП с разным *цис*-/*транс*-составом полимерные образцы были исследованы ме-

тодами широкоугольной рентгеновской дифракции. Для оценки удельной поверхности и микропористой организации полимеров с разным *цис*-/*транс*-составом был использован метод низкотемпературной сорбции/десорбции аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация

Мономер 1-триметилсилил-1-пропин (ТМСП) получали взаимодействием метилацетилен из метилацетилен-алленовой фракции с алкилмагнийгалогенидом с последующей обработкой реакционной смеси триметилхлорсиланом [28]. ТМСП (99.8%) и растворители циклогексан ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) и толуол (99.97%, “Fisher Chemicals”) перед полимеризацией трижды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты. Катализаторы NbBr_5 (99.9%, “ABCR”) и TaBr_5 (99.9%, “ABCR”) и сокатализаторы Ph_3Bi (99%), Ph_3SiH ($\geq 97.0\%$, “Fluka”), Et_3SiH ($\geq 97.0\%$, “Fluka”), Ph_4Sn ($> 98.0\%$, “TCI”), *n*- Bu_4Sn ($\sim 98\%$, “Fluka”) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили в инертной атмосфере аргона высокой чистоты по методике, описанной в работе [22].

Характеристика полученных полимеров

Значения характеристической вязкости образцов полимеров измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде.

Спектры растворов полимеров ЯМР ^{13}C в C_6D_{12} регистрировали на спектрометре серии “Avance” (“Bruker”, Германия) в одноимпульсном режиме при широкополосной развязке от протонов во время сигнала спада свободной индукции и уменьшенной мощностью развязки во время релаксационной задержки (длительность 3 с), позволяющей сохранить усиление сигнала за счет эффекта Оверхаузера. Ширина спектрального захвата составляла 250 м.д. Время накопления сигнала спада свободной индукции составляло 12–18 ч. Спектры анализировали, в том числе проводили декомпозицию сложных спектральных линий, с помощью программы ACD/Labs (“Advanced Chemistry Development, Inc”, США, версия 12.0 для Microsoft Windows). Количественное соотношение *цис*- и *транс*-звеньев в полимерах рассчитывали на основании спектров ЯМР ^{13}C по разработанному нами ранее методу, описанному в работе [22, 23]. Расчет проводили по отношению интенсивностей пиков дублетных сигналов: с хим. сдвигами 152.0–152.8 м.д. (*цис*-конфигурация) и 151.0–151.3 м.д. (*транс*-конфигурация), соответствующих атому углерода $=\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$; и с хим. сдвигами 139.6–140.0 м.д. (*цис*-конфигурация) и

137.7–138.5 м.д. (*транс*-конфигурация), соответствующих атому углерода $=\underline{\text{C}}-\text{Si}$.

ИК-спектры полимера в виде таблеток, пресованных с KBr, регистрировали в области 200–4000 cm^{-1} на спектрометре “IFS-Bruker-113-V”.

Сорбцию и десорбцию аргона при 87 К исследовали на установке “Micromeritics ASAP 2020”. Перед началом измерений образцы дегазировали в течение 8 ч при температуре 333 К. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения фирмы Micromeritics. Удельную площадь поверхности по методу БЭТ рассчитывали в интервале значений относительного давления p/p^0 от 0.005 до 0.4. Оценку удельного общего объема пор проводили при $p/p^0 = 0.99$ по изотерме. Удельную площадь и объем микропор определяли в интервале значений относительного давления 0–0.35 по методу Хорвата–Кавазое.

Дифрактограммы образцов полимерных образцов получали на рентгеновском дифрактометре “Rigaku Rotaflex RU-200” с вращающимся медным анодом (длина волны характеристического излучения 0.1542 нм). Порошки спрессовывали в цилиндрические таблетки диаметром 1 см и толщиной 2–3 мм. Съемку вели в режиме “на прохождение” в диапазоне углов дифракции 2.5° – 50° по 2θ по схеме Брэгга–Брентано, для которой характерно постоянство величины облучаемого объема образца независимо от угла дифракции. Затем полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fityk: после вычитания фоновой линии они представлялись в виде суммы нескольких гауссовских пиков. Положение этих пиков по формуле Вульфа–Брэгга пересчитывали в межплоскостное расстояние. По площадям пиков вычисляли удельную интенсивность максимумов, а по их ширине оценивали размер характерных для них областей когерентного рассеяния по формуле Селякова–Шеррера.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе “Mettler Toledo TGA/DSC-1” (Швейцария) в области 20–1000 $^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Навески исследуемых образцов от 5 до 40 мг помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Нагревание образцов осуществляли со скоростью 10 град/мин при подаче аргона со скоростью 10 мл/мин. Точность измерения при определении температуры и массы составляла $+0.3^\circ\text{C}$ и 0.1 мкг соответственно.

Механические свойства пленок полимеров исследовали при постоянной скорости растяжения 10 мм/мин на приборе “Instron-1122” (США) при 20°C . Образец представлял собой пленку 30×10 мм и толщиной 0.14 мм.

Определение растворимости образцов полимеров в органических растворителях

Растворимость полимеров в органических растворителях определяли путем погружения и выдерживания полимера известной массы в растворителе при 25°C в течение 14 дней. Подтверждением нерастворимости считали отсутствие высадившегося полимера при добавлении в осадитель (метанол) растворителя, в котором выдерживался полимер.

Приготовление пленочных мембран из ПТМСП

Пленки полимеров (толщина 30–50 мкм) получали поливом из раствора (3 мас. %) в циклогексане на целлофановую подложку. Пленки сушили на воздухе в течение 14 суток, а затем под вакуумом в течение 48 ч.

Измерение газопроницаемости

Параметры проницаемости по индивидуальным газам для пленок ПТМСП определяли при 30°C по методике, описанной в работе [23, 29] на установке, работающей по принципу постоянный объем–переменное давление. Давление подаваемого газа 180 мм рт. ст. Давление пермеата не превышало 10 мм рт. ст.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ПТМСП на каталитических системах на основе NbBr₅ и TaBr₅

Условия и результаты полимеризации ТМСП на каталитических системах на основе NbBr₅ и TaBr₅ в растворителях толуоле и циклогексане представлены в табл. 1. В целом использование каталитических систем на основе NbBr₅ и TaBr₅ эффективно для полимеризации ТМСП. При полимеризации ТМСП в присутствии NbBr₅-содержащих систем в циклогексане с высоким выходом (50–100%) образуются высокомолекулярные продукты (значения характеристической вязкости $[\eta] = 0.9–2.8$ дл/г). На тех же системах в толуоле образуются нерастворимые продукты (ПТМСП-1, ПТМСП-5, ПТМСП-7 и ПТМСП-11). Различия растворимости продуктов полимеризации связаны с разным *цис-/транс*-составом ПТМСП, полученных на разных системах, и обсуждаются ниже.

В случае TaBr₅-содержащих каталитических систем полимеризация ТМСП в толуоле проходит практически с количественным выходом (85–90%), в то время как в циклогексане выход продуктов не превышает 60%. Влияние циклогексана и толуола на эффективность полимеризации может быть следствием разной растворимости катализатора в растворителях. Известно, что пентагалогениды Nb и Ta растворяются в ароматических

углеводородах лучше, чем в циклогексане [30, 31]. Более высокая по сравнению с циклогексаном концентрация растворенного в толуоле TaCl₅ обеспечивает большее количество активных центров полимеризации с участием карбена металла катализатора, в пользу чего также свидетельствуют более низкие молекулярные массы (по данным характеристической вязкости) образцов ПТМСП, полученных в толуоле. В случае NbBr₅ влияние растворителя полимеризации на выход и молекулярную массу продукта не столь очевидно и может быть связано с нерастворимостью продуктов, образующихся на NbBr₅-содержащих системах в толуоле.

Термические и механические свойства ПТМСП, полученных на каталитических системах на основе NbBr₅ и TaBr₅

ПТМСП, полученный на пентабромидах Nb и Ta, характеризуется высокой термической стабильностью, что является следствием высокой экранированности основной цепи объемными заместителями. По данным ТГА, для ПТМСП начало разложения в атмосфере инертного газа (5% потери массы) происходит при 270°C.

Полученные образцы ПТМСП демонстрируют хорошие пленкообразующие и механические свойства (напряжение при разрыве 28–30 МПа и относительное удлинение при разрыве 27–45%).

Геометрическая структура ПТМСП, полученных на каталитических системах на основе NbBr₅ и TaBr₅

Определение геометрической структуры растворимых образцов ПТМСП проводили с использованием спектров ЯМР ¹³C растворов полимеров в C₆D₁₂ или CDCl₃ по разработанному нами ранее методу количественного определения соотношения *цис-/транс*-структур в дизамещенных полиацетиленов [22].

По данным спектров ЯМР ¹³C растворов полимеров, конфигурационный состав синтезированных образцов ПТМСП варьируется от смешанного состава (50–65% *цис*-звеньев в полимерах, полученных на системах на основе TaBr₅) до *цис*-обогащенного (70–90% *цис*-звеньев в полимерах, полученных на системах на основе NbBr₅ в циклогексане) (табл. 1).

Качественная оценка конфигурационного состава полностью нерастворимых образцов ПТМСП была проведена на основании различий в положении и интенсивности полосы поглощения, относящейся к колебаниям двойной связи C=C *цис*-и *транс*-изомерии, в ИК-спектрах нерастворимого ПТМСП и растворимых образцов, для которых был рассчитан *цис-/транс*-состав по спектрам ЯМР ¹³C растворов [22]. В ИК-спектре

Таблица 1. Полимеризация ТМСП на NbBr₅ и TaBr₅-содержащих каталитических системах: условия полимеризации и характеристики полимеров

Образец	Сокатализатор	Растворитель	Выход, %	[η]*, дл/г	Содержание <i>цис</i> -структур**, %
Катализатор NbBr ₅					
ПТМСП-1 ***	—	Толуол	60	—	>90
ПТМСП-2	—	Циклогексан	70	2.4	75
ПТМСП-3	Ph ₃ Bi	Толуол	0	—	—
ПТМСП-4	Ph ₃ Bi	Циклогексан	90	0.9	—
ПТМСП-5 ***	Ph ₃ SiH	Толуол	75	—	>90
ПТМСП-6	Ph ₃ SiH	Циклогексан	60	1.6	75
ПТМСП-7 ***	Et ₃ SiH	Толуол	30	—	>90
ПТМСП-8	Et ₃ SiH	Циклогексан	90	2.8	70
ПТМСП-9	Ph ₄ Sn	Толуол	0	—	—
ПТМСП-10	Ph ₄ Sn	Циклогексан	50	3.1	80
ПТМСП-11 ***	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Толуол	70	—	>90
ПТМСП-12	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Циклогексан	30	2.4	90
Катализатор TaBr ₅					
ПТМСП-13	—	Толуол	90	3.3	65
ПТМСП-14	—	Циклогексан	25	6.7	65
ПТМСП-15	Ph ₃ Bi	Толуол	90	7.0	60
ПТМСП-16	Ph ₃ Bi	Циклогексан	35	9.2	60
ПТМСП-17	Ph ₃ SiH	Толуол	0	—	—
ПТМСП-18	Ph ₃ SiH	Циклогексан	50	2.4	—
ПТМСП-19	Et ₃ SiH	Толуол	90	6.7	60
ПТМСП-20	Et ₃ SiH	Циклогексан	50	8.1	50
ПТМСП-21	Ph ₄ Sn	Толуол	90	4.3	—
ПТМСП-22	Ph ₄ Sn	Циклогексан	60	6.4	—
ПТМСП-23	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Толуол	85	5.2	—
ПТМСП-24	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Циклогексан	0	—	—

Примечание. Время полимеризации 7 суток, $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Mон}]_0 = 1$ моль/л, $[\text{мономер}] : [\text{катализатор}] = 50$, $[\text{катализатор}] = [\text{сокатализатор}] = 1$.

* Значения характеристической вязкости образцов измеряли в CCl₄ в вискозиметре Оствальда–Уббелодде при 25°C.

** Содержание *цис*-звеньев образцов ПТМСП, растворимых в C₆D₆ или CDCl₃, рассчитывали по спектрам ЯМР ¹³C растворов. Оценку содержания *цис*-звеньев нерастворимых образцов проводили по сравнительному анализу ИК-спектров нерастворимых образцов и растворимых, для которых рассчитывали *цис*-/*транс*-состав по спектрам ЯМР ¹³C растворов.

*** Полимеры не растворимы ни в одном из органических растворителей.

ПТМСП-15 с содержанием *цис*-звеньев 60% (по данным спектра ЯМР ¹³C) присутствует полоса при 1560 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи C=C *транс*-конфигурации, что отражает присутствие в полимере значительной доли звеньев *транс*-типа. В спектре ПТМСП-12, содержащего 90% *цис*-звеньев (по данным спектра ЯМР ¹³C), эта полоса смещена в длинноволновую область (1545 см⁻¹), что указывает на присутствие

заметной доли звеньев *цис*-конфигурации. В спектре нерастворимого ПТМСП-11 эта полоса еще более сдвинута в длинноволновую область и имеет большую интенсивность, чем в ПТМСП-12, что позволяет предположить еще более высокое содержание звеньев *цис*-типа (выше 90%) в нерастворимом ПТМСП, т.е. ПТМСП имеет практически *цис*-регулярный состав. Значит, можно предположить, что полностью нерастворимые образцы ПТМСП, полученные на NbBr₅-содер-

жащих системах в толуоле, характеризуются очень высокой степенью стереорегулярности.

Таким образом, использование каталитических систем на основе NbBr_5 способствует протеканию полимеризации ТМСП с высоким преимущественным формированием *цис*-звеньев по сравнению с каталитическими системами на основе TaBr_5 , использование которых приводит к образованию ПТМСП смешанного *цис*-/*транс*-состава. Высокая *цис*-стереоспецифичность систем на основе NbBr_5 может быть объяснена исходя из общепринятого механизма полимеризации замещенных ацетиленов. Этот механизм включает карбеновое инициирование с последующим ростом через карбен металла и циклические промежуточные продукты, при раскрытии которых возможно образование двойной связи *цис*- или *транс*-конфигурации. С одной стороны, *цис*-изомерия снижает стерическую затрудненность макромолекулы в растворе в процессе полимеризации, с другой стороны, наименьшие стерические затруднения, создаваемые объемными заместителями при двойной связи $\text{C}=\text{C}$, обеспечиваются *транс*-положением. Можно предположить, что в случае использования систем на основе NbBr_5 решающую роль играет снижение стерической затрудненности макромолекулы в растворе в процессе полимеризации, что обеспечивается *цис*-конфигурацией. Меньшее содержание *цис*-звеньев в ПТМСП, полученных на системах на основе TaBr_5 , по-видимому, является результатом большего координационного радиуса атома металла катализатора (Ta по сравнению с Nb), и, как следствие, больших стерических затруднений, возникающих при взаимодействии металла с объемными заместителями при формирующейся двойной связи, что приводит к образованию звеньев *транс*-конфигурации в большем количестве.

Важно отметить, что в случае полимеризации ТМСП на каталитических системах на основе пентабромидов Nb(V) и Ta(V) наблюдается направленность формирования звеньев *цис*- или *транс*-изомерии, аналогичная использованию систем на основе пентахлоридов Nb and Ta, т.е. использование ниобиевого катализатора приводит к большему содержанию *цис*-звеньев по сравнению с танталовым катализатором. Более высокая *цис*-стереоспецифичность бромидсодержащих каталитических систем по сравнению с хлоридсодержащими может быть связана с большим размером активного центра растущей цепи ($\sim\text{CR}_1-\text{CR}_2=\text{ML}_n$) с атомами брома большего атомного радиуса, по сравнению с хлорсодержащим активным центром. По-видимому, минимальному стерическому взаимодействию более объемного активного центра с двумя объемными заместителями, особенно триметилсилильной группы, благоприятствует *цис*-положение. Кроме

того, большая поляризуемость брома по сравнению с хлором может влиять на способность к восстановлению металла и образование связей металл–лиганд в металлокарбене, т.е. влиять на строение металлокарбена.

В случае NbBr_5 -содержащих систем прослеживается отчетливое влияние растворителя полимеризации на конфигурационный состав ПТМСП, проявляющееся в еще большем повышении содержания *цис*-звеньев при использовании толуола по сравнению с циклогексаном. Это можно объяснить большей координационной способностью толуола к металлу катализатора. Очевидно, в случае более объемного координированного активного центра, образующегося с толуолом, предпочтительность *цис*-конфигурации определяется выгодностью наименьшей стерической затрудненности между объемным заместителем (триметилсилильной группой) и координированным металлом. Отсутствие видимого влияния растворителя на изомерию цепи при полимеризации ТМСП на TaBr_5 -содержащих системах можно объяснить большим атомным радиусом тантала, вследствие чего стерическое взаимодействие между металлсодержащим активным центром и объемным заместителем меньше, чем в случае ниобия. Как следствие, преимущество *цис*-конфигурации не является определяющим, и полимеры имеют смешанный конфигурационный состав.

Растворимость в органических растворителях ПТМСП разного конфигурационного состава

Образцы ПТМСП, синтезированные на каталитических системах на основе NbBr_5 и TaBr_5 , демонстрируют различную растворимость в органических растворителях (табл. 2). Так, образцы, полученные на TaBr_5 -содержащих системах и имеющие смешанный *цис*-/*транс*-состав, растворимы в большом наборе неполярных и слабо полярных растворителей, так же, как и ПТМСП, полученные на системах на основе TaCl_5 . В ПТМСП, синтезированном на NbBr_5 -содержащих системах, избирательность растворимости существенно возрастает. ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 70% становится не растворимым в алифатических и ароматических углеводородах. При дальнейшем повышении *цис*-содержания (75–90%) ПТМСП приобретает устойчивость к тетрагидрофурану. ПТМСП, полученные на NbBr_5 -содержащих системах в толуоле, не растворимы ни в одном из органических растворителей.

Изучение структуры ПТМСП методом широкоугольного рентгеновского рассеяния

Методом РСА образцов ПТМСП, синтезированных на NbBr_5 и TaBr_5 -содержащих системах, были выявлены различия в надмолекулярной

Таблица 2. Растворимость образцов ПТМСП с разной микроструктурой в органических растворителях

Содержание <i>цис</i> -структур, %	Растворители				
	<i>n</i> -алканы (C ₅ –C ₁₄)	толуол, бензол	циклогексан, CCl ₄ , CHCl ₃	ТГФ	CS ₂
50–65	+	+	+	+	+
70	–	–	+	+	+
75–90	–	–	+	–	+
> 90	–	–	–	–	–

Примечание. Плюс – полимер растворим при комнатной температуре, минус – полимер не растворим при комнатной температуре.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики ПТМСП с разной микроструктурой

Образец	Содержание <i>цис</i> -структур, %	$\Delta_{1/2}^\circ$	Межплоскостное рассеяние <i>d</i> , нм				
			0.92	0.47	0.32	–	–
ПТМСП-14	60	3.7	0.92	0.47	0.32	–	–
ПТМСП-8	70	3.5	0.89	0.45	0.32	–	–
ПТМСП-10	80	3.5	0.87	0.44	0.32	0.24	0.20
ПТМСП-11	>90	3.5	0.86	0.44	0.32	0.24	0.20

структуре полимеров, полученных в разных условиях и имеющих различную геометрическую структуру. Для образцов ПТМСП были получены картины широкоугольной рентгеновской дифракции, которые позволили оценить величины характерных межцепных расстояний в полимерах по положению соответствующих дифракционных пиков на дифрактограммах и выявить различия в упорядоченности упаковки ПТМСП с разной микроструктурой. Рентгенографические характеристики ПТМСП различной микроструктуры представлены в табл. 3. Дифрактограммы приведены на рис. 1.

Рентгенограммы полимеров (рис. 1), полученных на пентабромиде Nb и Ta, имеют “аморфно-подобный” характер, при этом демонстрируют не только главный рефлекс с полушириной $\Delta_{1/2}^\circ \sim 3.5^\circ\text{--}3.8^\circ$, но и дополнительные диффузные максимумы. Значения полуширины основного рефлекса указывают на относительно малый размер областей когерентного рассеяния, но все же больший, чем для истинно аморфных полимеров, для которых полуширина рефлекса обычно составляет $5^\circ\text{--}8^\circ$ [32]. Относительно высокие значения областей когерентного рассеяния и наличие дополнительных рефлексов помимо наиболее интенсивного свидетельствуют о повышенной степени упорядоченности ПТМСП по сравнению с типичными полимерами аморфной структуры.

Заметные различия в рентгенограммах ПТМСП, обусловленные меж- и внутрицепными взаимодействиями, указывают на различия в упаковке макроцепей разного геометрического состава. В исследованных образцах ПТМСП с по-

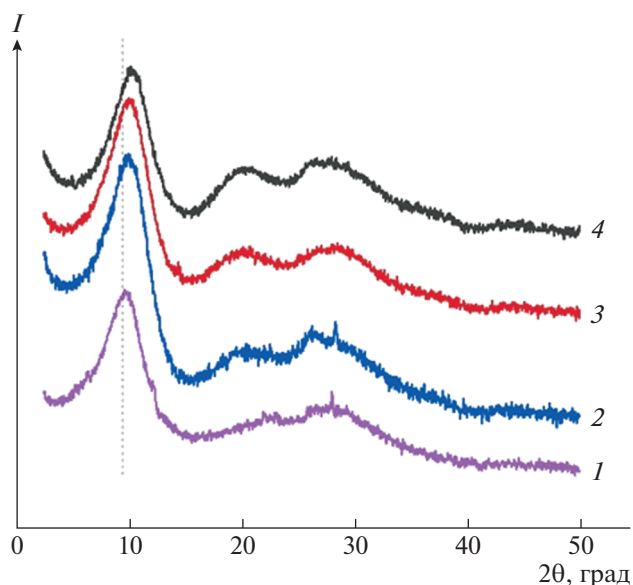


Рис. 1. Дифрактограммы ПТМСП с разной микроструктурой: 1 – ПТМСП-14 (65% *цис*-звеньев), 2 – ПТМСП-8 (70% *цис*-звеньев), 3 – ПТМСП-10 (80% *цис*-звеньев), 4 – ПТМСП-11 (>90% *цис*-звеньев).

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости P по индивидуальным газам для образцов ПТМСП разной микро-структуры

Образец	Содержание <i>цис</i> -структур, %	Проницаемость P , баррер *				Селективность	
		H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/N_2}
ПТМСП-20	50	15100	5300	8400	28800	1.6	5.4
ПТМСП-22	60	17200	6300	9600	31200	1.5	5.0
ПТМСП-14	65	19350	6800	10800	35150	1.6	5.2
ПТМСП-8	70	16400	6000	9200	31800	1.5	5.3
ПТМСП-2	75	16700	6600	10300	32900	1.6	5.0
ПТМСП-10	80	15700	5300	8600	28600	1.6	5.4
ПТМСП-12	90	18600	6300	10000	33600	1.6	5.3

* 1 баррер = 1×10^{-10} [см³ (н.у.) см см⁻² с⁻¹ см. рт. ст.⁻¹].

вышением содержания *цис*-звеньев становится все более выраженным пик с угловым положением ~ 20 град, соответствующий межцепному расстоянию 0.44–0.47 нм, и наблюдается смещение главного рефлекса в сторону больших углов (рис. 1), что служит указанием на большее совершенство структуры при переходе от смешанной геометрии к *цис*-регулярному составу. Кроме того, в ПТМСП с очень высокой долей *цис*-звеньев (выше 80%) на дифрактограммах отражаются также пики с угловыми положениями $\sim 36^\circ$ и $\sim 44^\circ$. Небольшое, но все же заметное уменьшение межплоскостного расстояния, соответствующего основному максимуму, с 0.97 нм до 0.86 нм (табл. 3) также может свидетельствовать об увеличении плотности упаковки в ПТМСП с ростом *цис*-регулярности.

Ранее в работах, посвященных изучению надмолекулярной структуры ПТМСП и ПТМГП, синтезированных на пентахлоридах Nb и Ta, было сделано предположение о двухфазной природе этих полимеров, т.е. относительно упорядоченные области распределены в аморфной фазе [33]. Можно предположить, что высокая стереорегулярность способствует формированию более плотных упорядоченных областей, которые обеспечивают необходимую устойчивость ПТМСП к органическим веществам.

*Газотранспортные свойства
и низкотемпературная сорбция аргона
для определения микропористой структуры
ПТМСП*

Пленочные мембраны ПТМСП как смешанного конфигурационного состава, так и *цис*-регулярного, демонстрируют ультравысокие коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам O₂, N₂, H₂ и CO₂ (табл. 4), характерные для ПТМСП, полученных на системах на основе пен-

тахлоридов Nb и Ta. Следует отметить, что однородность геометрической изомерии в ПТМСП *цис*-регулярного состава, по-видимому, не приводит к значительному уплотнению рыхло упакованных областей, ответственных за газотранспорт, и не снижает пермеационных параметров ПТМСП.

Высокие параметры селективного газопереноса ПТМСП обусловлены большим свободным объемом и высокоразвитой микропористой организацией полимерной матрицы. Наличие микропор ($d < 2$ нм) обуславливает высокие значения удельной поверхности микропористых материалов, к которым относится ПТМСП [7]. Одним из традиционных методов анализа микропор является низкотемпературная сорбция–десорбция газа и наиболее часто для анализа микропористости методом низкотемпературной сорбции используют азот. Заполнение микропор, происходящее при низком относительном давлении, главным образом зависит от доступности пор для тест-молекул, что в свою очередь зависит как от размера молекулы сорбата, так и от размера и формы пор, а также от выбранных условий эксперимента. В нашей работе для оценки удельной поверхности и доли микропор в ПТМСП с разной микроструктурой в качестве сорбата был использован аргон. Заполнение микропор аргоном при значительном более высоком относительном давлении по сравнению с азотом приводит к ускоренной диффузии и достижению равновесия, и, таким образом, к сокращению времени анализа. В связи с этим использование аргона для анализа микропористых материалов, особенно для исследования в области ультрамикропор (< 0.7 нм), представляется более целесообразным [34].

Изотермы низкотемпературной сорбции аргона образцов ПТМСП (рис. 2), полученных на системах на основе NbBr₅ и TaBr₅, демонстрируют

Таблица 5. Характеристики пористой структуры ПТМСП, полученных на системах на основе NbBr₅ и TaBr₅

Образец	$S_{уд}$ БЭТ, м ² /г	Общий объем пор V_o , см ³ /г	Объем микропор V_m , см ³ /г	V_m/V_o
ПТМСП-16	887.35	1.1316	0.5156	0.46
ПТМСП-10	873.09	0.8176	0.4315	0.53
ПТМСП-8	901.48	1.0169	0.5176	0.51
ПТМСП-14	1044.75	1.0635	0.5771	0.54

значительный уровень адсорбции при низком относительном давлении ($p/p^0 < 0.010$), что свидетельствует о наличии микропористости в изученных полимерах. На изотермах наблюдаются заметный рост величины сорбции аргона с увеличением относительного давления и видимый гистерезис. Обычно наличие гистерезисной петли ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах (2–50 нм). Однако на представленных изотермах гистерезис заметен вплоть до низких значений p/p^0 (< 0.35), который довольно часто наблюдается для микропористых материалов и связывается с несколькими причинами, в том числе с набуханием или необратимой адсорбцией молекул в порах [35]. Все образцы имеют высокие значения удельной поверхности по БЭТ: от 873 до 1044 м²/г (табл. 5), характерные для микропористых материалов. Более высокие значения удельной поверхности ПТМСП, полученного на системах на основе NbBr₅ и TaBr₅, по сравнению с приведенными для ПТМСП в литературе ($S_{БЭТ} = 780$ м²/г)

могут быть связаны с использованием в наших экспериментах по низкотемпературной сорбции аргона, позволяющего заполнить микропоры в большей степени, в том числе и ультрамикропоры размером 0.4–0.8 нм [9, 34]. Кроме того, эти различия также могут указывать и на неодинаковую надмолекулярную организацию ПТМСП, полученного в разных условиях.

Оценка вклада микропор в общий уровень пористости изученных полимеров была проведена на основании значений соотношения объема микропор к общему объему пор (V_m/V_o) и доля микропор составляет 0.46–0.54. Как следует из данных табл. 4 и 5, ПТМСП с более высокими коэффициентами проницаемости характеризуются большими значениями удельной поверхности и долей микропор. Возможно, большая микропористость полимера обеспечивает более высокую долю свободного объема, что способствует более быстрой диффузии молекул газов и приводит к более высоким коэффициентам проницаемости.

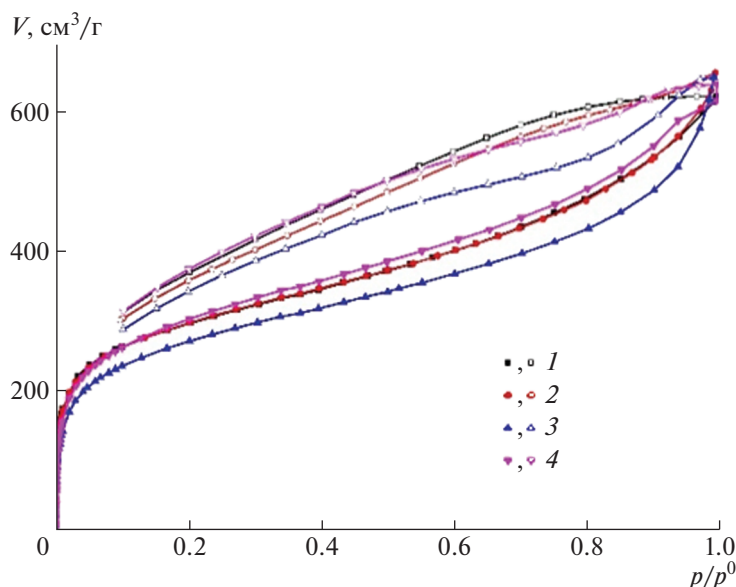


Рис. 2. Изотермы сорбции (темные точки) и десорбции (светлые точки) аргона при 87 К в зависимости от относительного давления сорбата для образцов ПТМСП-10 (1), ПТМСП-8 (2), ПТМСП-16 (3) и ПТМСП-14 (4), полученных в разных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована полимеризация ПТМСП на новых каталитических системах на основе пентабромидов Nb и Ta (индивидуальных и с металлоорганическими сокатализаторами Ph_3Bi , Et_3SiH , Ph_3SiH , Bu_4Sn и Ph_4Sn) и исследовано влияние условий синтеза на степень стереорегулярности, надмолекулярную организацию и свойства полученных полимеров. Полимеризация в присутствии каталитических систем на основе NbBr_5 протекает с преимущественным формированием *цис*-звеньев и приводит к образованию высоко обогащенного *цис*-ПТМСП, в то время как при полимеризации в присутствии систем на основе TaBr₅ образуется ПТМСП смешанного *цис*-/*транс*-состава. Влияние каталитического комплекса на стереосостав полимера связано со стерическими факторами. Более высокая *цис*-стереоспецифичность каталитических систем на основе NbBr_5 по сравнению с традиционными системами на основе пентахлоридов Nb и Ta может быть следствием большего размера активного центра растущей цепи, и *цис*-положение обеспечивает минимальные стерические взаимодействия между объемными заместителями и активным центром.

В целом ПТМСП характеризуются аморфно-подобной структурой, однако различия в рентгенограммах ПТМСП, обусловленные меж- и внутрицепными взаимодействиями, указывают на различия в упаковке макроцепей разного геометрического состава. Установлено, что с ростом *цис*-конфигурационной однородности повышается упорядоченность упаковки ПТМСП и повышается его устойчивость к органическим растворителям, достигая полной нерастворимости для полимеров *цис*-регулярного состава.

Полученные полимеры формируют прочные пленки и демонстрируют высокие коэффициенты газопроницаемости ($P_{\text{O}_2} = 8000\text{--}11000$ баррер). Согласно расчетам по данным низкотемпературной сорбции–десорбции аргона, синтезированные ПТМСП демонстрируют высокие значения удельной поверхности по БЭТ (870–1050 м²/г) и развитую микропористую организацию. Более высокие коэффициенты газопроницаемости коррелируют с увеличением удельной поверхности по БЭТ.

Высокая стереорегулярность ПТМСП обеспечила ему устойчивость к органическим веществам за счет формирования плотных упорядоченных областей. В то же время однородность геометрической изомерии не привела к значительному уплотнению рыхло упакованных областей, ответственных за газотранспорт, и *цис*-регулярный ПТМСП характеризуется ультравысокими коэффициентами проницаемости. Регулирование свойств ПТМСП условиями полимеризации представляет собой

интересное направление создания полимерных материалов со специфическими свойствами с помощью синтетических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masuda T. // Polym. Rev. 2017. V. 57. № 1. P. 1.
2. Yampolskii Y. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 8. P. 3298.
3. Yampolskii Y. // Polym. Rev. 2017. V. 57. № 1. P. 200.
4. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
5. Masuda T., Tang B.Z., Tanaka A., Higashimura T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1459.
6. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. № 1. P. 5.
7. Srinivasan R., Auvil S.R., Burbank P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. № 1–2. P. 67.
8. Hoffmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
9. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. № 1–2. P. 125.
10. Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5839.
11. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2516.
12. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. 13. P. 2209.
13. Pinnau I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 116. № 2. P. 199.
14. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
15. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 1. P. 109.
16. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
17. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.
18. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
19. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
20. Masuda T., Isobe E., Hamano T., Higashimura T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2448.
21. Fujimori J., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 7. P. 1.
22. Khotimskiy V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
23. Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Tchirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 25. P. 8991.

24. *Katz T.J., Lee S.J., Shippey M.A.* // *J. Mol. Cat.* 1980. V. 8. № 1–3. P. 219.
25. *Katz T.J., Lee S.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 1. P. 422.
26. *Okano Y., Masuda T., Higashimura T.* // *Polym. J.* 1982. V. 14. № 6. P. 477.
27. *Kunzler J.F., Percec V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. P. 1221.
28. *Litvinova E.G., Melekhov V.M., Petrushanskaya N.V., Rosheva G.V., Fedotov V.B., Feldblum V.Sh., Khotimskiy V.S.* Pat. 1823457 Russian Federation. 1993.
29. *Shishatskii A.M., Yampolskii Yu.P., Peinemann K.-V.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 112. № 2. P. 275.
30. *Fairbrother F., Nixon J.F., Prophet H.* // *J. Less-Common Met.* 1965. V. 9. № 6. P. 434.
31. *Fairbrother F.* *The Chemistry of Niobium and Tantalum.* Amsterdam: Elsevier, 1967.
32. *Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Bakeev N.F.* // *Macromol. Chem.* 1976. V. 177. № 5. P. 1567.
33. *Polikarpov V.M., Antipov E.E., Razumovskaya I.V., Bryantseva I.S., Litvinova E.G., Chirkova M.V., Korolev Yu.M., Khotimskii V.S., Antipov E.M.* // *Polymer Science A.* 2002. V. 44. № 4. P. 343.
34. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Area.* New York: Springer Science & Business Media, 2004.
35. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.