УДК 541.64:534.6

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ СИНТЕЗА РІМ-1 И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

© 2020 г. И. И. Пономарев¹, И. В. Благодатских¹, А. В. Муранов¹, Ю. А. Волкова¹, Д. Ю. Разоренов¹, Ив. И. Пономарев¹, К. М. Скупов^{1,*}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия *e-mail: kskupov@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 13.02.2020 г. После доработки 28.04.2020 г. Принята к публикации 12.05.2020 г.

Предложен и исследован новый метод активации синтеза высокомолекулярного полимера PIM-1, получаемого в среде диметилсульфоксида. Простой и технологически эффективный процесс осадительной полигетероциклизации протекает при $60-80^{\circ}$ С в течение 2-5 ч при постоянном воздействии ультразвука частотой 37 кГц. Такой метод позволяет синтезировать полимер PIM-1 с молекулярной массой до 121×10^3 при относительно низком индексе полидисперсности 3.8. В добавление к порошкообразным материалам методом электроспиннинга из растворов полимеров получены микропористые нановолокнистые материалы. По данным метода Брунауэра–Эммета–Теллера площадь удельной поверхности PIM-1 достигает 862 м²/г для порошка и 362 м²/г для нановолокна.

DOI: 10.31857/S2308114720020119

введение

Полимеры с внутренней микропористостью, впервые синтезированные Баддом и Маккеоном, привлекают все бо́льшее внимание благодаря своим выдающимся газоразделительным свойствам [1–3]. Наиболее изученный полимер с внутренней микропористостью, так называемый **PIM-1**, является частично лестничным гетероциклическим полимером на основе коммерчески доступных 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и 2,3,5,6-тетрафтортерефталонитрила:



Указанный полимер может быть получен в процессе полигетероциклоконденсации реакцией ароматического нуклеофильного замещения тремя наиболее известными путями: во-первых, реакцией в течение 72 ч при 65°С в N,N-диметилформамиде [1–3]; во-вторых, 10-минутным быстрым синтезом в смесях N,N-диметилацетамида с толуолом, или диэтилбензолом при 155°С [4]; в-третьих, осадительной полигетероциклоконденсацией в диметилсульфоксиде при 60–120°С в течение 2–5 ч с использованием высокоскоростного ультрадиспергатора (**IKA**) [5]. Последний из этих процессов характеризуется высокой скоростью, а образующийся полимер отличается низким содержанием побочных веществ, таких как линейные и циклические олигомеры, а также фракции частично сшитого полимера. Однако этот метод весьма энергозатратный и вряд ли может быть серьезно масштабирован из-за сложности использования сверхскоростных диспергаторов в химических реакторах.

Необходимо отметить, что РІМ-1 в условиях длительного [2] и быстрого [4] синтеза обладает достаточно высокой для получения мембран молекулярной массой, но одновременно и высокой полидисперсностью, что типично для гетерогенных поликонденсационных процессов нуклеофильного ароматического замещения [6]. Согласно весьма противоречивым литературным данным, значения молекулярной массы PIM-1, представленные с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов, достигают 485×10^3 , а индексы полидисперсности (PDI) изменяются в диапазоне от 1.2 до 30 [7, 8]. Для отделения необходимого для получения мембран растворимого, не содержащего гель-фракции высокомолекулярного полимера с узким молекулярно-массовым распределением, были проведены многочисленные переосаждения конечного полимера. При этом потери дорогостоящего продукта доходили до 30 мас. %.

Таким образом, одной из важнейших целей настоящего исследования является получение полимера с четко контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и полной растворимостью в органических растворителях с использованием современного сонохимического метода активации реакции поликонденсации посредством акустической кавитации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'тетраметил-1,1'-спироби-синдан (**ТТСБИ**, 97%) производства "TCI Еигоре N.V." (Бельгия) и 2,3,5,6-тетрафтортерефталонитрил (**ТФТФН**, 99%) компании "P&M" (Россия). К₂СО₃ ("Акрус", >99.5%) высушивали при 160°С. Диметилсульфоксид (99%), тетрагидрофуран (≥99.0%), метанол (≥99.0%) и хлороформ (99.0%) фирмы "Sigma-Aldrich" применяли без предварительной очистки.

Синтез РІМ-1 в ДМСО

1.0210 г (3 ммоля) ТТСБИ, 0.6003 г (3 ммоля) ТФТФН, 1.24 г (9 ммоль) или 1.60 г (12 ммоль) K_2CO_3 , 8 или 12 мл ДМСО и 2 мл толуола загружали в колбу в токе аргона при комнатной температуре. Затем колбу с реакционной смесью при пе-

ремешивании обычной мешалкой помещали в предварительно разогретую до 60-80°С ультразвуковую баню ("Elmasonic S10H") с постоянной ультразвуковой обработкой (37 кГц) в течение 5 ч. По истечении этого времени в реакционную смесь добавляли 30 мл деионизованной воды и нагревание продолжали еще 30 мин с одновременной ультразвуковой обработкой для перевода в раствор всех неорганических солей. Очень тонкий желтый полимерный порошок РІМ-1 выделяли фильтрацией на фильтре Шотта. Остатки неорганических солей и ДМСО удаляли последующей экстракцией порошка PIM-1 в аппарате Сокслета равнообъемной смесью этанол-вода. После вакуумной сушки выход РІМ-1 был почти количественным и составлял 99%.

Электроформование (электроспиннинг) РІМ-1

Электроспиннинг из 10%-ного раствора PIM-1 в 1,1,2,2-тетрахлорэтане, содержащим 0.15 мас. %. бромида тетраэтиламония в качестве электролитной добавки, проводили на установке "Elmarco NanospiderTM NS Lab" (Чехия). Процесс электроспиннинга осуществляли при скорости каретки 250 мм/с, скорости подложки 0.5 см/мин с напряженностью электрического поля 0.4—0.6 кВ/мм и расстоянии между кареткой и подложкой 140—160 мм на силиконизированную бумагу.

Физико-химические методы исследования

Изотермы адсорбции и десорбции азота на образцах PIM-1 получали при -196°С с использованием анализатора площади поверхности и размера пор 3P Micro 200 ("3P Instruments GmbH & Co. KG"). Для расчета удельной площади поверхности по уравнению Лэнгмюра и по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера с константами БЭТ и коэффициентами корреляции, удельного объема и распределения объема пор по диаметрам по методу MDFT использовали программное обеспечение "Surface Area & Pore Size Analyzer System", version 10.02.02 ("3P Instruments"). Для повышения достоверности полученных значений удельной площади поверхности уравнение БЭТ применяли для начального участка изотермы в интервале *P*/*P*₀, который точно ограничивался значением P/P_0 , соответствующему максимуму графика Роукерола $V_{acc}(1 - P/P_0)$ от P/P_0 [9].

Спектры ЯМР для PIM-1 регистрировали на приборе "Brucker Avance 400" в дейтерированном 1,1,2,2-тетрахлорэтане. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц) $\delta_{\rm H}$ 6.81 (s, 2H), 6.43 (s, 2H), 1.63–1.30 (m, 8H).

Гель-проникающую хроматографию осуществляли аналогично описанному методу в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами был разработан метод синтеза PIM-1 [5] осадительной полигетероциклизацией в среде ДМСО с применением высокоскоростного ультрадиспергатора (ІКА), позволяющий получать высокомолекулярные полимеры с высоким выходом. Синтезированные полимеры образуют прочные и эластичные пленки из растворов в хлороформе, пригодные для использования в технологиях газоразделения [10]. Тем не менее созданный метод нуждается в совершенствовании и уменьшении энергоемкости процесса в целом. Поскольку синтез РІМ-1 протекает в гетерогенных условиях на фазовой границе карбоната калия, участвующего в образовании тетрафенолята бис-катехола и в связывании, выделяющегося в результате поликонденсации HF, было логично исследовать возможность его ультразвуковой (сонохимической) активации так, как это сделано для процесса, изученного ранее при получении поли(N-фенилен)бензимидазолов [11].

Сонохимия является отлельным разлелом химии, в котором исследуют реакции под действием акустических колебаний. В зависимости от протекающих процессов существуют многочисленные типы сонохимических реакций. Химические эффекты ультразвука весьма разнообразны и вмешают в себя инициацию химических реакций и существенное увеличение реакционной способности в разнообразных каталитических и стехиометрических как гомогенных, так и гетерогенных реакциях, включая реакции полимеризации и поликонденсации. Акустическая кавитация является главным сонохимическим аспектом, влияющим на протекание реакции, и представляет собой образование, рост и имплозивный коллапс (схлопывание) образовавшихся пузырьков. Энергия при схлопывании пузырька приводит к локальным перегревам и повышению давления в данной точке в микросекундном интервале [12]. Это способствует инициации и ускорению химических реакций посредством, например, увеличения числа столкновений частиц в заданный промежуток времени, и даже к возможности проведения реакций, которые невозможно осуществить другим путем.

В настоящей работе реакция осадительной полигетероциклизации была проведена в среде ДМСО при 60–80°С в ультразвуковой бане с постоянной частотой ультразвука 37 кГц. Найдено, что реакция протекает довольно быстро, и соответствующие значения M_w достигают 120 × 10³ в зависимости от условий. Этот результат превышает наши же данные, полученные в среде ДМСО при 120°С и использовании высокоскоростного ультрадиспергатора (IKA) [5]. На рис. 1 продемонстрировано возрастание приведенной вязкости для PIM-1, который выпадает в осадок в ДМСО в виде тонкого порошка в процессе поли-



Рис. 1. Рост приведенной вязкости PIM-1 в условиях осадительной полигетероциклизации в ДМСО при 60°С при ультразвуковой активации.

конденсации при 60°С (табл. 1, опыт 4). Видно, что увеличение молекулярной массы продолжается в условиях гетерогенной реакции в течение 7.5 ч. Однако всего 5-часового нагревания при постоянной ультразвуковой обработке вполне достаточно для образования полимера, пригодного для получения пленочных материалов на основе PIM-1.

Так, табл. 1 демонстрирует, что все полимеры имеют выходы близкие к количественным, достаточные молекулярные массы для газоразделительных мембран (>50 × 10^3) и, что очень важно, низкие коэффициенты полидисперсности, не превышающие 3.8.

В среде ДМАА в аналогичных условиях вместо мелкодисперсного порошка был получен пластичный гелеобразный осадок. После его переосаждения из CHCl₃ в этанол получен полимер с PDI 4.5, $M_w = 67.0 \times 10^3$ и выходом 90%.

Обобщая экспериментальные данные, представленные в табл. 1, можно сделать вывод, что наиболее высокомолекулярные полимеры могут быть синтезированы при температуре реакции 80° С, концентрации 14 мас. % (на конечную массу PIM-1) и 4 молях K₂CO₃ на моль мономера. Хотя в ряде случаев (опыты 4, 6, 8) хорошие результаты получены при использовании 2.05 и 3.0 моля карбоната калия на моль мономера, концентрации 10% и температуре 60°С. Увеличение количества K₂CO₃ до 6.0 моля на моль мономера позволяет повысить M_w до 120.9 × 10³.

На рис. 2 представлен вид типичных хроматограмм ГПХ для образцов PIM-1, синтезированных в условиях ультразвуковой активации (табл. 1, опыт 10). Хроматограммы практически не отличаются от аналогов PIM-1, которые синтезированы при использовании высокоскоростного ультрадиспергатора IKA, однако имеют несколько

ПОНОМАРЕВ и др.

Опыт, №	К ₂ CO ₃ (моль)/ 1 моль мономера	Исходные мономеры из расчета образования в растворе PIM-1, мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
1	4	14	108.3	3.80
1a	4	14	105.6	4.10
2	3	14	58.8	3.20
3	4	14	56.7	3.50
4	3	14	82.5	3.60
5	4	10	51.9	3.40
6	4	10	83.7	3.80
7	4	14	61.0	4.50
8	2.05	14	70.1	3.75
9	6	14	120.9	3.81
10*	4	14	60.3 (67.0)	3.46 (3.01)

Таблица 1. Синтез PIM-1 в ДМСО в условиях активации ультразвуком. Температура 80° С (опыты 3-5 при 60° С), продолжительность 5 ч (опыт 1a - 2.5 ч), выход продукта 98-99% (опыт 7 - 90%, синтез в ДММА)

* Синтез, начинающийся при комнатной температуре, скорость нагревания 2 град/мин; в скобках даны значения после переосаждения PIM-1 из хлороформа в ТГФ.

более узкое молекулярно-массовое распределение [5].

В процессе работы обнаружен весьма интересный факт "антагонизма" [13] растворителей для PIM-1, т.е. возможность переосаждения PIM-1 из его раствора в хлороформе в тетрагидрофуран (также является хорошим растворителем для PIM-1). При таком переосаждении происходит фракционирование полимера (табл. 1, опыт 10) и потеря основной доли низкомолекулярной фракции (~3% по массе), сопровождающаяся уменьшением PDI с 3.46 до 3.01 и ростом молекулярной массы с 60.3×10^3 до 67.0×10^3 .

Химическое строение порошка PIM-1 было идентично полученным известными методами ранее. На рис. 3 приведен спектр ЯМР ¹Н полимера (табл. 1, опыт 5) в дейтерированном 1,1,2,2тетрахлорэтане, который полностью соответствует химическому строению PIM-1.

Все синтезированные полимеры хорошо растворяются в 1,1,2,2-тетрахлорэтане, образуя вяз-



Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение (относительно полистирольных стандартных образцов) PIM-1, полученного в ДМСО (см. табл. 1, опыт 10) до (1) и после (2) переосаждения из хлороформа в ТГФ.



Рис. 3. Спектр ЯМР ¹Н полимера РІМ-1 (табл. 1, опыт 5) $\delta_{\rm H}$ 6.81 (s, 2H), 6.43 (s, 2H), 1.63–1.30 (m, 8H).



Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия нановолокон PIM-1 (а), мат на основе PIM-1 (б).

кие 8–15%-ные растворы, пригодные для электроформования (электроспиннинга) по прогрессивной технологии Nanospider[®]. Процесс электроспиннинга протекает с открытой струнной поверхности на установке "NSLab" (Чехия) с высокой интенсивностью и возможностью получения нановолоконных материалов (матов) толщиной до 200 мкм при диаметрах нановолокон 400–800 нм (рис. 4).

Ранее электроспиннинговые волокна PIM-1 микронных диаметров (1–4 мкм) были представлены на капиллярных установках и исследованы как сорбционные материалы [14, 15]. Поскольку PIM-1 считается микропористым полимером, являющимся отличным кандидатом на широкое практическое использование в качестве газоразделительных мембран, сорбционных материалов, сепараторов и других, в литературе значительное внимание уделяют исследованию его пористости, в частности сорбцией N_2 по методу БЭТ [1–3]. Поверхностные характеристики PIM-1, получен-

ного осадительной полигетероциклизацией в ДМСО [5], ранее не были изучены, впрочем, как и поверхностные характеристики нановолокнистых материалов на его основе.

В табл. 2 приведены порометрические характеристики следующих образцов полимеров: I и II порошок РІМ-1. выпалающий в процессе синтеза в ДМСО (табл. 1, опыт 9), экстрагированный 50%-ным этанолом при сушке в вакууме 10^{-2} мбар при 200°С в течение 2 ч (I) и сушке в вакууме 2×10^{-5} мбар при 150°С в течение 8 ч (II); III и IV – порошок PIM-1, выпадающий в процессе синтеза в ДМСО (табл. 1, опыт 9), переосажденный из хлороформа в ТГФ при сушке в вакууме 10^{-2} мбар при 200°С в течение 2 ч (III) и сушке в вакууме 2×10^{-5} мбар при 150°C в течение 8 ч (IV); V- нановолокнистый мат PIM-1, прогретый в течение 2 ч в вакууме 10^{-2} мбар при 200°С. Изотермы адсорбции и десорбции азота при –196°С для образцов II и IV представлены на рис. 5.

2020

Обозначение образца	$T_{\text{прогр}}, ^{\circ}\text{C}$	Р _{вакуума} , мбар	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$		2	Константа
			по методу БЭТ	по методу Лэнгмюра	V _{уд} , см ³ /г	БЭТ*
Ι	200	10 ⁻²	690.0	712.7	0.465	337.2
II	150	2×10^{-5}	804.0	818.2	0.526	375.1
III**	200	10^{-2}	713.6	726.7	—	404.4
IV	150	2×10^{-5}	862.4	844.6	0.575	356.8
V	200	10^{-2}	362.4	386.8	0.270	144.1

Таблица 2. Порометрические характеристики РІМ-1 разной предыстории

* Коэффициент корреляции >0.9999 для I–IV и >0.999 для V.

** Для образца III изотермы регистрировали в интервале значений *P*/*P*₀ 0–0.1.

Уменьшение температуры предварительной обработки с 200 до 150°С и снижение давления предварительной обработки с 10^{-2} до 2 × 10^{-5} мбар приводит к формированию бо́льшей удельной

площади поверхности пор, что обусловлено отсутствием схлопывания пор, и более эффективному удалению различных адсорбатов из микрои субмикропор (табл. 2). На рис. 5 видно, что изо-



Рис. 5. Адсорбция (1) и десорбция азота (2) при -196° С, а также распределение объема пор по диаметрам пор по методу MDFT (на вставках) для образцов II (а) и IV (б) из табл. 2.



Рис. 6. Адсорбция (1) и десорбция азота (2) при –196°С, а также распределение объема пор по диаметрам пор по методу MDFT (на вставке) для образца V из табл. 2.

термы сорбции для образцов II и IV схожи, но при этом удельная площадь поверхности по БЭТ образца IV выше (862.4 м²/г), чем у образца II (804.0 м²/г), что можно объяснить более глубокой очисткой пор образца.

Так, рис. 6 и табл. 2 демонстрируют значения удельной площади поверхности, которые резко уменьшаются (в ~2 раза) при переходе от порош-ков PIM-1 к электроспиннинговому нановолокну.

В этом случае в соответствии с методом MDFT (рис. 5 и 6) наблюдается заметное увеличение количества пор с диаметрами 2–3 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые применен сонохимический метод активации, осуществляемый посредством акустической кавитации, для синтеза тонкодисперсного порошка высокомолекулярного полимера РІМ-1 в среде диметилсульфоксида. Этот подход позволяет существенно сократить время проведения реакции осадительной полигетероциклизации до 2-5 ч при достижении молекулярной массы PIM-1 ~ 120 × 10³. Методом БЭТ подробно оценена удельная площадь поверхности порошков, полученных осадительной полигетероциклизацией, и микропористых нановолокон PIM-1 на их основе. Предложенный метод является хорошей альтернативой другим известным процедурам синтеза РІМ-1 из-за его высокой эффективности, экологических преимуществ и возможностей для крупномасштабного применения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00421).

Исследования ЯМР проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *McKeown N.B.* // Sci. China Chem. 2017. V. 60. P. 1023.
- Budd P.M., Elabas E.S., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E., Wang D. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 456.
- Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. // Chem. Commun. 2004. P. 230.
- Du N., Song J., Robertson G.P., Pinnau I., Guiver M.D. // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 783.
- Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Muranov A.V., Volkova Yu.A., Razorenov D.Yu., Ponomarev Iv.I., Skupov K.M. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 362.
- Kricheldorf H.R., Lomadze N., Fritsch D., Schwarz G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 5344.
- Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 5871.
- Usmana M., Ahmeda A., Yua B., Penga Q., Shena Y., Cong H. // Eur. Polym. J. 2019. V. 120. P. 109262.
- Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 160. P. 49.
- Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu., Blagodatskikh I.V., Muranov A.V., Starannikova L.E., Alent'ev A.Yu., Nikiforov R.Yu., Yampol'skii Yu.P. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 605.
- Ponomarev I.I., Ponomarev Iv.I., Volkova Yu.A., Zharinova M.Y., Razorenov D.Yu. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 162.
- 12. Suslick K.S. // Science. 1990. V. 247. P. 1439.

Nº 2

2020

- 13. Morgan P.W. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 437.
- Zhang C., Li P., Cao B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 8772.
- Satilmis B., Uyar T. // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 516. P. 317.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 62