

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 6, с. 949–956

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952:547.346

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-1-ПРОПИНА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА<sup>1</sup>

© 2001 г. В. С. Хотимский, М. В. Чиркова, Е. Г. Литвинова,  
Е. М. Антипов, А. И. Ребров

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской Академии Наук  
117912 Москва Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.07.2000 г.  
Принята в печать 10.10.2000 г.

Полимеризацией 1-триметилгермил-1-пропина на каталитических системах на основе пентахлоридов ниобия и тантала ( $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5/\text{BuLi}$ ) синтезирован высокомолекулярный поли-1-триметилгермил-1-пропин. Полимер аморфен, устойчив на воздухе, температура стеклования лежит выше 300°C. Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено присутствие цис- и транс-структур в главной цепи полимера, процентное соотношение которых зависит от природы используемой каталитической системы: от 10 : 90 ( $\text{TaCl}_5$ ) до 65 : 45 ( $\text{NbCl}_5$ ). Установлены различия в надмолекулярной упорядоченности образцов поли-1-триметилгермил-1-пропина, полученных на разных каталитических системах. Изучены параметры газопроницаемости и селективности пленок полимера различной степени упорядоченности.

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокие параметры селективной газопроницаемости 1,2-дизамещенных полиацетиленов, обусловленные особенностями химического строения полимеров этого класса, вызывают большой интерес к синтезу таких полимеров и подробному исследованию связи их структурных особенностей со свойствами [1, 2].

Кремнийсодержащий представитель 1,2-дизамещенных полиацетиленов – поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП) характеризуется рекордно высоким уровнем проницаемости [3], а также коэффициентов диффузии и растворимости газов [4], что, по-видимому, связано с большим (около 20%) свободным объемом ПТМСП и, следовательно, микропористостью пленок на его ос-

нове. Это свойство ПТМСП, возможно, обусловлено особенностью химической структуры полимера, заключающейся в повышенной равновесной жесткости макроцепей [5, 6], которая, в сочетании с объемными заместителями, выполняющими роль межсегментальных “прокладок”, приводит к необычной морфологии аморфного полимера, при которой элементы свободного объема могут служить каналами для газообразных пенетрантов.

В настоящее время наши представления о необычных свойствах газопереноса высокопроницаемых стеклообразных полимеров почти полностью базируются на исследованиях кремнийсодержащих материалов. Систематических исследований близких аналогов дизамещенных ацетиленов с заместителями, содержащими другие гетероатомы, не осуществлялось. В связи с этим изучение свойств возможно более близкого структурного аналога ПТМСП, отличающегося от него химической природой гетероатома заместителя, каким является поли-1-триметилгермил-1-пропин (ПТМГП), представляет существенный интерес.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33435).

E-mail: hotimsky@ips.ac.ru (Хотимский Валерий Самуилович).

В соответствии с патентными данными [7] ПТМГП может быть получен полимеризацией соответствующего мономера на катализаторе  $TaCl_5$  в толуоле; он растворим исключительно в сероуглероде и не растворим в других органических растворителях, имеет высокую газопроницаемость. Однако в литературе отсутствуют сведения о возможностях получения ПТМГП на других катализитических системах, а также данные о микроструктуре ПТМГП и ее влиянии на свойства полимера. Эти сведения особенно интересны ввиду того, что особенностью макромолекул полиацетиленов является наличие в них двойных углерод-углеродных связей, которые могут иметь как *циклическую*, так и *транс*-структуру.

В настоящей работе была осуществлена полимеризация одного из представителей 1,2-дизамещенных полиацетиленов – 1-триметилгермил-1-пропина (**ТМГП**) в присутствии катализитических систем на основе пентахлоридов ниобия и тантала ( $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $TaCl_5/BuLi$ ) и исследованы структура и свойства полученных образцов ПТМГП.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез мономера*

Для получения ТМГП использовали трехстадийный магнийорганический синтез по методу Гриньара. Все стадии синтеза проводили в среде сухого ТГФ. Получение этилмагний бромида на первой стадии вели при мольном соотношении бромистого этила к магнию, равном 1 : 1 и температуре 45°C. Вторую стадию – получение реактива Иоичи проводили с использованием 70% метилацетилен-алленовой фракции при 45–50°C. Окончание реакции определяли по анализу газа на выходе методом ГЖХ. Взаимодействие метилацетиленмагний бромида с триметилхлоргерманом проходило при той же температуре. По окончании реакции реакционную смесь гидролизовали насыщенным раствором сернокислого аммония, полученный органический слой высушивали над хлоридом кальция в течение 24 ч, отгоняли растворитель и перегоняли. Выход ТМГП составлял 75%. Далее мономер подвергали ректификации с отбором фракции, кипящей при 112°C до чистоты не менее 99.9% и непосредственно перед полимеризацией перегоняли над гидридом кальция. Растворитель полимеризации (толуол) промывали 5%-ным раствором серной кислоты, 10%-ным раствором гидроксида натрия, водой, затем высушивали в течение 24 ч над  $CaCl_2$  и дважды перегоняли над гидридом кальция. Пентахлориды ниобия и тантала фирмы “Fluka” чистоты 99.9% использовали без дополнительной

очистки.  $BuLi$  для катализитического комплекса синтезировали в лаборатории. Растворы  $BuLi$  в пентане определенной концентрации запаивали по 3–5 мл в градуированные ампулы с бьющимися мембранными, через которые осуществляли дозировка реагента при полимеризации.

### *Полимеризация ТМГП на пентахлоридах ниobia и тантала*

Полимеризацию ТМГП на катализитических системах  $NbCl_5$  и  $TaCl_5$  с использованием толуола в качестве растворителя осуществляли в стеклянном реакторе, оборудованном магнитной мешалкой, термометром и вводом инертного газа (аргона). Все операции по очистке мономера, растворителя, дозировке катализатора, загрузке реагентов и осуществлению полимеризации проводили в среде аргона высокой чистоты. Для дозирования в реакцию порошкообразных пентахлоридов Nb и Ta их предварительно фасовали по 0.1–0.4 г в стеклянные ампулы, которые затем запаивали в аргоне. Запаянные ампулы с катализатором хранили при температуре не выше +4°C. В колбу загружали, вскрыв стеклянную ампулу, катализатор. Количество взятого катализатора определяли по разнице весов ампулы с катализатором и пустой ампулы. По навеске катализатора рассчитывали загрузку остальных компонентов. Затем загружали толуол, перемешивали в течение 0.5 ч до полного растворения катализатора при температуре полимеризации, и к раствору при интенсивном перемешивании добавляли мономер и перемешивали в течение 24 ч.

По окончании полимеризации к желеобразной реакционной массе добавляли шестикратный по объему избыток метанола для дезактивации катализатора. Высажденный полимер промывали чистым метанолом, растворяли в  $CCl_4$  (~2%-ный раствор) и переосаждали в метанол. Полимер отфильтровывали на фильтре Шота, сушили на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего растворение, переосаждение и сушку полимера проводили еще раз. Полученный таким образом полимер дополнительно сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 8 ч до постоянной массы и определяли выход полимера.

### *Полимеризация ТМГП на пентахлоридах ниobia и тантала с использованием алкилирующего агента $BuLi$*

Полимеризацию ТМГП на катализитической системе  $TaCl_5-BuLi$  и  $NbCl_5-BuLi$  осуществляли по аналогичной методике при тех же условиях. Для получения катализитического комплекса к раствор-

**Таблица 1.** Условия и результаты полимеризации ТМГП и молекулярно-массовые характеристики полученных образцов ПТМГП (температура 25°C, мольное соотношение [мономер] : [катализатор] = 50, исходная концентрация мономера 1 моль/л)

Каталитическая система	Выход полимера, %	[η], дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ , ТГФ	$M_n \times 10^{-3}$ , ТГФ	$M_w/M_n$
NbCl <sub>5</sub>	99	0.512*	344.4*	152.9*	2.523
TaCl <sub>5</sub>	70	4.20**	2717.7	1885.7	1.44
TaCl <sub>5</sub> -BuLi	92	2.70**	1000	390	2.59
NbCl <sub>5</sub> -BuLi	-	-	-	-	-

\* В толуоле.

\*\* В CCl<sub>4</sub>.

ру пентахлорида в толуоле дозировали из запаянных калиброванных ампул с бьющимися мембранными раствором BuLi известной концентрации в мольном соотношении 1 : 1, затем раствор образовавшегося комплекса в толуоле перемешивали в течение 0.5 ч и добавляли мономер. По завершении реакции для дезактивации катализатора реакционную смесь обрабатывали 20%-ным раствором метанола в CCl<sub>4</sub>. Полимер растворяли в CCl<sub>4</sub>, после чего высаждали в метанол. Переосаждение повторяли дважды. Полимер сушили в вакуме при комнатной температуре до постоянной массы и определяли выход полимера.

#### Характеристика полимера

Значения  $M_n$  и  $M_w$  находили методом ГПХ растворов полимеров в толуоле и ТГФ с использованием хроматографа марки "Waters" (колонка Chrompack microgel-5 mix R-401, растворители толуол и ТГФ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ). Характеристическую вязкость растворов полимеров в толуоле и CCl<sub>4</sub> определяли в вискозиметре Оствальда-Уббелоде при 25°C.

Химическое строение полимера изучали методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C растворов ПТМГП в CDCl<sub>3</sub>, по сигналу которого относили хим. сдвиги сигналов атомов углерода (спектры ЯМР <sup>13</sup>C записывали на приборе MSh-300 ("Bruker") 75.47 МГц; концентрация раствора 20%; накопление в течение 12 ч).

РСА проводили на стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием фильтрованного (Ni-фильтр) медного CuK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda = 0.154$  нм) при комнатной температуре в режимах на пропускание и отражение. Образцы для РСА получали методом полива из растворов в виде пленок толщиной ~100 мкм. Использовали

образец, представляющий собой набор из пяти параллельно сложенных пленок, площадь которых составляла 10 × 10 мм<sup>2</sup>.

Дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ проводили используя систему термического анализа TA 3000 фирмы "Mettler" (скорость подъема температуры 5 град/мин, скорость потока воздуха или азота  $0.3 \times 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с.).

ИК-спектры образцов ПТМГП регистрировали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре "Specord M-82" фирмы "Carl-Zeiss", Jena. Образцы пленок для записи спектров готовили нанесением раствора полимера в CCl<sub>4</sub> на пластинки с KBr.

Полимерные пленки получали поливом из растворов полимеров в толуоле и CCl<sub>4</sub> на целлофан. Толщину пленок варьировали от 30 до 70 мкм и определяли количеством и концентрацией раствора, взятого для изготовления пленки. Для установления плотности ПТМГП пленку известного диаметра взвешивали на аналитических весах с точностью ±0.00005 г. Толщину пленки измеряли с помощью прецизионного микрометра с точностью ±0.5 мкм, после чего рассчитывали плотность пленки.

Газопроницаемость пленок определяли волюметрическим методом для индивидуальных газов при 25°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены условия и результаты полимеризации ТМГП и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Видно, что каталитические системы NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>-BuLi эффективны для полимеризации ТМГП (выход полимера составлял 99–92%), в то время как при-

менение катализитической системы  $\text{NbCl}_5\text{-BuLi}$  не приводит к образованию полимера. Полученные полимеры представляют собой бесцветные (или слегка кремовые) волокна, устойчивые на воздухе. Образцы ПТМГП не растворимы в метаноле, этаноле, ацетоне, хлористом метилене, ДМСО и тетраметилэтилендиамине, однако полимеры, полученные на разных катализитических системах, различаются по растворимости в углеводородах. Так, ПТМГП, полученный с использованием  $\text{NbCl}_5$  в качестве катализатора, растворим в бензоле и толуоле,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и ТГФ, не растворим в пентане, гексане и гептане. Полимер, полученный на  $\text{TaCl}_5$ , не растворим в пентане, гексане, гептане, бензоле и толуоле, но растворим в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , ТГФ и в циклогексане. Полимеры имеют высокую ММ, при этом наблюдается большое различие в значениях характеристических вязкостей при достаточно близких значениях ММ полимеров, полученных на разных катализитических системах (табл. 1).

Для образца ПТМГП, полученного на катализаторе  $\text{TaCl}_5$ , методами термического анализа были исследованы температурные переходы, термическая и термоокислительная стабильность. При исследовании методом ДСК в области температур до  $300^\circ\text{C}$  не было обнаружено температурных переходов, ответственных за процесс стеклования, т.е. температура стеклования полимера лежит выше  $300^\circ\text{C}$ . При этом ПТМГП обнаруживает свойства, близкие свойствам его кремнийсодержащего структурного аналога ПТМСП, температура стеклования которого также лежит выше  $300^\circ\text{C}$  [8]. При записи термограмм ПТМГП в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (5% потери массы) при  $330^\circ\text{C}$ . Потеря массы на воздухе начинается при  $295^\circ\text{C}$ . Эти данные свидетельствуют о высокой термической и термоокислительной стабильности полимера, что характерно для дизамещенных полиацетиленов с объемными заместителями [9].

Элементный анализ полимера, полученного на  $\text{TaCl}_5$ :

Найдено, %	C 45.92;	H 7.83;	Ge 46.31.
Для $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Ge})_n$ вычислено, %	C 46.15;	H 7.70;	Ge 46.15.

ИК-спектры ПТМГП свидетельствуют о наличии двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекуле полимера (полоса поглощения при  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), колебаний связи C—H (полоса при  $2900 \text{ cm}^{-1}$ ), связи C—Ge—H (полоса при  $900 \text{ cm}^{-1}$ ) и связи C—Ge (полоса при  $500 \text{ cm}^{-1}$ ); в спектрах отсутствуют полосы тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2200 \text{ cm}^{-1}$ .

Эти результаты подтверждают протекание полимеризации по тройной связи мономера с образованием полимера, содержащего двойные связи в главной цепи макромолекулы. Таким образом, строение элементарного звена макромолекулы ПТМГП  $-\text{[C}(-\text{Me})=\text{C}(-\text{Ge}(-\text{Me})_3)]_n-$ .

Макромолекулы замещенных полиацетиленов обладают различной конфигурацией, т.е. могут содержать двойные связи *цис*- и *транс*-структур в различных соотношениях, зависящих от условий синтеза [10–13]. Известно также, что такие характерные физические особенности, как различия в сорбционных и транспортных свойствах соответствующих полимеров в значительной степени обусловлены различиями в конфигурации макромолекулярной цепи и ее упаковке в полимере [14, 15]. Исследование геометрической структуры макромолекул замещенных полиацетиленов может быть успешно осуществлено методами спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [10, 11].

На рис. 1 представлен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ПТМГП в  $\text{CDCl}_3$ . Спектры ПТМГП демонстрируют четыре характерных пика дублетной структуры, соответствующих четырем атомам углерода элементарного звена макромолекулы ПТМГП  $-\text{[C}(-\text{Me})=\text{C}(-\text{Ge}(-\text{Me})_3)]_n-$ , с хим. сдвигами 1.9–5.0 м. д. ( $-\text{Ge}-(\text{CH}_3)_3$ ), 24.0–26.5 м. д. ( $-\text{CH}_3$ ), 138.5–140.5 м. д. ( $=\text{C}-\text{Ge}$ ) и 147.0–149.0 м. д. ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ). Дублетная структура сигналов атомов углерода элементарного звена свидетельствует о наличии *цис*- и *транс*-структур в главной цепи полимера; относительные интенсивности пиков в дублетах связаны с количественным соотношением этих структур в полимере.

Соответствие относительного расположения пиков спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПТМГП *цис*- и *транс*-структурам полимера установлено на основании расчетов с применением программы ACD/CNMR 1.1 фирмы "ACD Inc.". Спектры ПТМГП интерпретированы для модели макромолекулы  $\text{C}=\text{C}-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{C}(-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{C}(-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{C}(-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)-\text{C}=\text{C}$ , содержащей 10 атомов углерода в главной цепи. Считалось, что полимер образован молекулами мономера, присоединявшимися к активному центру по типу "голова–хвост"; присоединения по типу "голова–голова" и "хвост–хвост" сочтены маловероятными по стericеским причинам.

Значения химических сдвигов для ПТМГП различной геометрической структуры представлены в табл. 2. Количественная обработка спектров проводилась с использованием программы, позволяющей оценить соотношение *цис*- и *транс*-структур в полимере.

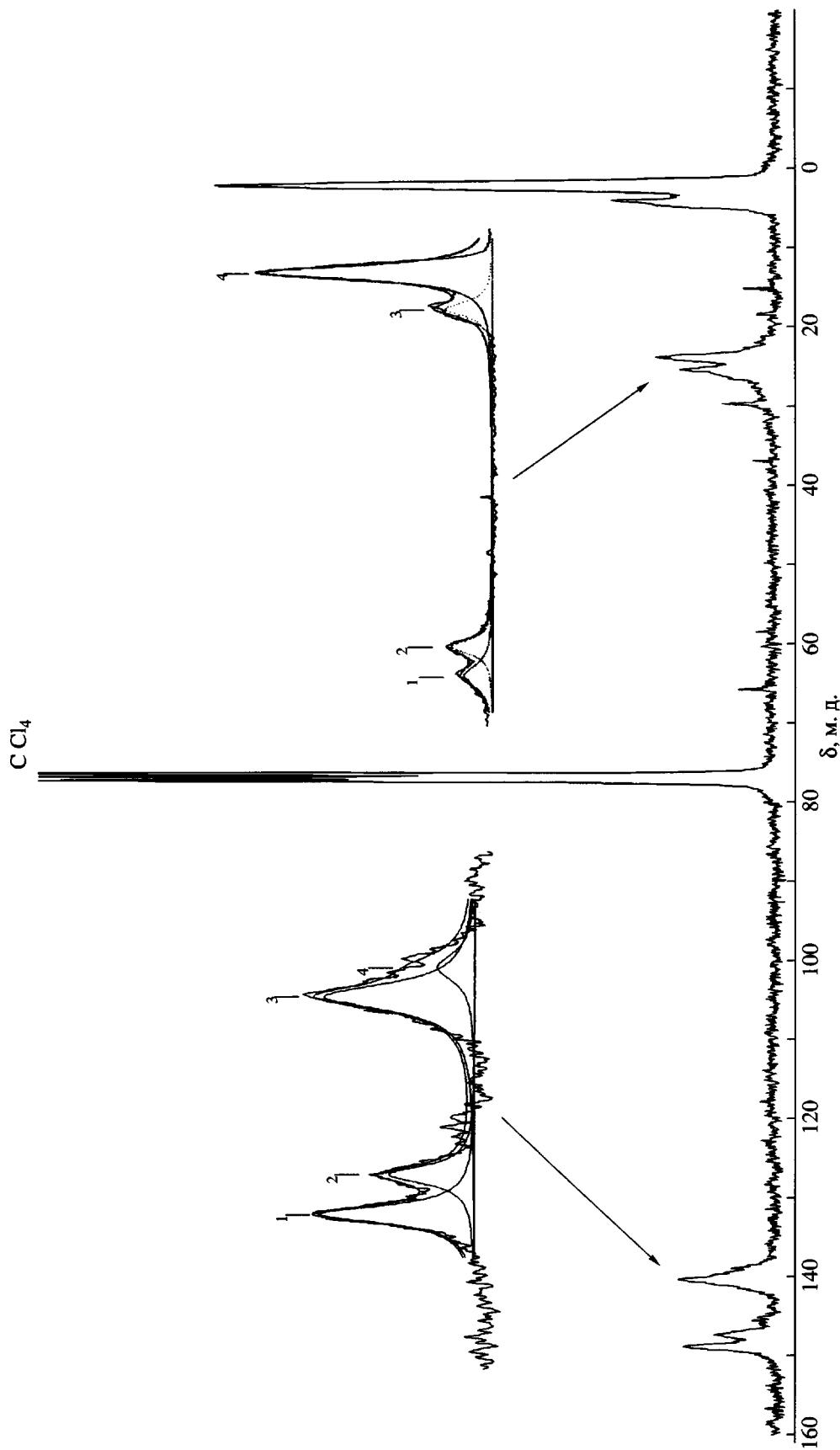
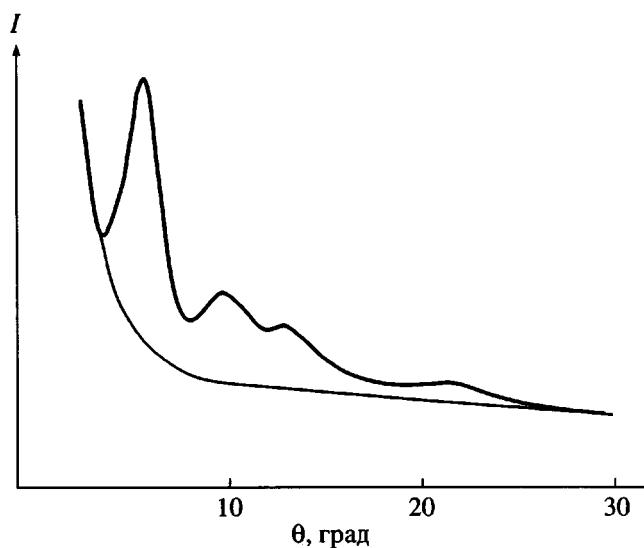


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПТМГП. Катализатор  $\text{NbCl}_5$ .

**Таблица 2.** Значения химических сдвигов спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  для ПТМГП

Атом углерода	Хим. сдвиг, м. д.	
	цис-структура	транс-структура
=C—CH <sub>3</sub>	148.9–149.0	147.0–147.5
=C—Ge	140.0–140.5	138.5–139.5
=CH <sub>3</sub>	23.5–24.0	26.0–26.5
—Ge—(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0–5.0	1.9–2.5

Расчетами установлено, что для ПТМГП процентное соотношение цис- и транс-структур в главной цепи полимера зависит от природы используемой катализитической системы. Так, соотношение цис- и транс-структур менялось от 10 : 90 для полимера, полученного с применением  $\text{TaCl}_5$  в качестве катализатора, до 65 : 45 для полимера, полученного с применением  $\text{NbCl}_5$ . Влияние природы катализатора может быть обусловлено особенностями координации мономера на катализитических комплексах металлов различной химической природы и, следовательно, различиями в механизме протекания процесса образования двойных связей растущей макромолекулы. Подробное изучение этой проблемы является предметом дальнейшего исследования.



**Рис. 2.** Дифракционный спектр ПТМГП (катализатор  $\text{NbCl}_5$ ), снятый на пропускание.

Рентгенограммы пленок образцов ПТМГП содержат четыре диффузных максимума с угловыми положениями  $2\theta \sim 10, 20, 28$  и  $43^\circ$  (рис. 2). Наиболее интенсивный рефлекс ( $2\theta \sim 10^\circ$ ), отвечающей межцепной периодичности, имеет полуширину  $\sim 1.6^\circ$ – $2.0^\circ$ , что указывает на хотя и малый размер областей когерентного рассеяния ( $45$ – $60$  Å), но все же заметно больший, чем для истинно аморфных полимеров, для которых полуширина аморфного гало обычно составляет  $5$ – $8$  Å [16]. Рентгенограммы имеют “аморфноподобный” характер, соответствующий промежуточному между истинно аморфным состоянием системы и упорядоченным (кристаллическим) состоянием. Относительно большие размеры областей когерентного рассеяния и наличие на картине рассеяния, помимо основного рефлекса, нескольких порядков отражения диффузного гало, возможно, указывают на двухфазную природу ПТМГП. Это означает, что исследуемый полимер представляет собой аморфную матрицу, в которой диспергированы включения фазы с повышенным уровнем упорядоченности.

Установлены некоторые различия в степени совершенства структуры образцов ПТМГП, образованных на разных катализитических системах. Так, полуширина главного рефлекса для ПТМГП в случае использования  $\text{TaCl}_5$  оказалась меньшей, чем для ПТМГП, полученного на  $\text{NbCl}_5$  ( $1.6^\circ$  и  $2.0^\circ$  соответственно), что означает увеличение размеров областей когерентного рассеяния от 45 до 60 Å соответственно. Это в свою очередь указывает на большее совершенство структуры ПТМГП, полученного на  $\text{TaCl}_5$ , по сравнению с ПТМГП, синтезированным на  $\text{NbCl}_5$ . Кроме того, наблюдаются некоторые различия и в величинах межплоскостных расстояний для образцов ПТМГП, полученных на разных катализитических системах (9.4 Å на  $\text{TaCl}_5$  (главный рефлекс) и 9.0 Å на  $\text{NbCl}_5$  (главный рефлекс)). Данное обстоятельство, как и разница в плотностях пленок, свидетельствует о разнице в плотности упаковки этих полимеров, т.е. о наличии морфологических различий между двумя образцами. Большее значение межплоскостного расстояния для образца, сильно обогащенного транс-структурами (катализатор  $\text{TaCl}_5$ ), чем для ПТМГП смешанной микроструктуры (катализатор  $\text{NbCl}_5$ ), указывает на менее тесное расположение макромолекул полимера относительно

друг друга, т.е. на больший свободный объем полимера.

Поливом из растворов ПТМГП образует прочные пленки. Плотность ПТМГП зависит от природы используемой для синтеза каталитической системы и составляет 1.165 г/см<sup>3</sup> для ПТМГП, полученного на NbCl<sub>5</sub> в качестве катализатора, и 1.107 г/см<sup>3</sup> для ПТМГП, образованного на TaCl<sub>5</sub>. Различные плотности образцов полимеров свидетельствуют о различиях в свободном объеме для ПТМГП. Меньшая плотность ПТМГП, синтезированного на TaCl<sub>5</sub>, может объясняться высокой обогащенностью этого полимера *транс*-структурами, присутствие которых в макромолекуле повышает ее жесткость. Высокая жесткость макромолекул в свою очередь способствует более рыхлой надмолекулярной упаковке макроцепей в полимере и, следовательно, увеличению свободного объема и меньшей плотности полимера.

В табл. 3 представлены параметры газопроницаемости и селективности пленок образцов ПТМГП по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Показано, что ПТМГП является высокопроницаемым полимером, газопроницаемость которого близка к характерной для ПТМСП при селективности разделения, очень близкой к типичной для ПТМСП. Наблюдались различия в величине проницаемости и селективности для образцов ПТМГП, полученных на каталитических системах различной природы и имеющими разный уровень надмолекулярной упорядоченности. Данные о проницаемости пленок подтверждают различия в степени надмолекулярной упорядоченности разных образцов. Использование NbCl<sub>5</sub> в качестве катализатора приводит к получению менее проницаемых полимеров, чем применение каталитических систем на основе TaCl<sub>5</sub>. Иными словами, образцы ПТМГП, содержащие 90% *транс*-структур и поэтому обладающие менее плотной упаковкой макроцепей, имеют большую газопроницаемость при более низкой селективности газоразделения.

Таким образом, полученные на каталитических системах различной природы аморфные стеклообразные стабильные к окислению полимеры 1-триметилгермил-1-пропина со структурой элементарного звена полимера  $-\left[\text{C}(-\text{Me})=\text{C}(-\text{Ge}(-\text{Me})_3)\right]_n-$  обладают различной *цик*-/*транс*-конфигурацией макроцепей, которая определяет степень надмолекулярной упорядоченности и плотность упаковки макромолекул в полимере. Последняя отражается на таких физических свойствах полимера, как

Таблица 3. Газопроницаемость образцов ПТМГП

Катализатор	Газопроницаемость, $P_{O_2} \times 10^{10}$ , см <sup>3</sup> см/см <sup>2</sup> с см Hg		Селективность $\alpha_{O_2/N_2}, P_{O_2}/P_{N_2}$
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
NbCl <sub>5</sub>	1830	779	2.35
TaCl <sub>5</sub>	3329	1769	1.88

растворимость в органических растворителях и плотность пленок, а также на параметрах селективного газопереноса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T., Higashimura T.* // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 81. P. 122.
2. *Odani H., Masuda T.* // *Polymer for Gas Separation / Ed. by Toshima N.*, New York: VCH, 1991
3. *Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. V. 30. № 7. P. 1605.
4. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaluzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60. № 1. P. 13.
5. *Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 10. С. 1569.
6. *Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г.* // *Журн. прикл. хим.* 1998. Т. 71. № 8. С. 1350.
7. *Langsam M., Savoca A.C.L.* Pat. 4759776 USA. 1988.
8. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T.* // *Macromolecules.* 1985. V. 18. № 5. P. 841.
9. *Masuda T., Tang B.Z., Higashimura T.* // *Macromolecules.* 1985. V. 18. № 5. P. 2369.
10. *Costa G., Grossi A., Sacchi M.C., Stein P.C., Zetta L.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 10. P. 2858.
11. *Izumikawa H., Masuda T., Higashimura T.* // *Polym. Bull.* 1991. V. 27. № 1. P. 193.
12. *Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.* // *Macromolecules.* 1975. V. 8. № 6. P. 717.
13. *Kunzler J.F., Percec V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 5. P. 1221.
14. *Morisato A., Miranda N.R., Freeman B.D., Hopeenberg H.B., Costa G., Grossi A., Russo R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. № 12. P. 2065.
15. *Savoca A.C., Surnamer A.D., Tien C.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 23. P. 6211.
16. *Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Bakeev N.F.* // *Makromol. Chem.* 1976. B. 177. № 5. S. 1567.

## Polymerization of 1-Trimethylgermyl-1-propyne and Properties of the Related Polymer

V. S. Khotimskii, M. V. Chirkova, E. G. Litvinova,  
E. M. Antipov, and A. I. Rebrov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract**—A high-molecular-mass poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) was synthesized by polymerizing 1-trimethylgermyl-1-propyne with catalytic systems based on niobium and tantalum pentachlorides ( $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5\text{--BuLi}$ ). The produced polymer is amorphous and stable in air, and its glass transition temperature is above  $300^\circ\text{C}$ . According to  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, the polymer backbone is composed of *cis* and *trans* units and the percentage ratio between these units depends on the nature of the used catalytic system and varies from 10 : 90 ( $\text{TaCl}_5$ ) to 65 : 45 ( $\text{NbCl}_5$ ). It was shown that poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) samples prepared using different catalytic systems are distinguished by the levels of supramolecular orders. The gas permeability and selectivity parameters of polymer films possessing varying levels of order were studied.