

УДК 541.64:547.314

СИНТЕЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА РАЗЛИЧНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО СОСТАВА

© 2003 г. В. С. Хотимский, С. М. Матсон, Е. Г. Литвинова,
Г. Н. Бондаренко, А. И. Ребров

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 05.03.2003 г.
Принята в печать 15.04.2003 г.

Полимеризацией дизамещенного углеводородного ацетилена 4-метил-2-пентина с использованием каталитических систем на основе гексахлорида вольфрама, пентахлоридов ниобия и тантала и в присутствии металлоорганических сокатализаторов Ph_3Bi , Et_3SiH , Bu_4Sn и Ph_4Sn при различных температурах и в растворителях с различной полярностью получены образцы поли-4-метил-2-пентина. На основании экспериментальных результатов исследования геометрической структуры полимеров методами ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии, а также расчета спектров по методике теоретического анализа нормальных колебаний было сделано отнесение сигналов на ЯМР и пиков на ИК-спектрах к цис- и транс-структуркам. С помощью метода РСА показано, что в зависимости от условий синтеза поли-4-метил-2-пентин обладает различной надмолекулярной организацией. Установлена связь между структурой полимера и его поведением в различных органических растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

Высокие газоразделительные и механические свойства 1,2-дизамещенных ацетиленов обусловили применение их в качестве мембранных материалов для паро- и газоразделения [1–3]. Этот класс аморфных стеклообразных полимеров характеризуется высокими значениями температуры стеклования (выше 200°C), уникально высокими значениями проницаемости и хорошими механическими свойствами.

В настоящее время наиболее изучены полимеризация и свойства полимеров на основе Si- и Ge-содержащих дизамещенных ацетиленов – поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП) [4–6] и поли-1-триметилгермил-1-пропина (ПТМГП) [7]. Значительно меньше исследованы полимеры на основе их углеводородных аналогов. Одним из представителей углеводородных дизамещенных полиацетиленов, полученных к настоящему времени, является поли-4-метил-2-пентин (ПМП) [8]. Для этого полимера характерно сочетание высоких параметров проницаемости по газам и парам органических веществ с устойчивостью к органи-

ческим растворителям. Одна из новых и интересных областей применения ПМП – использование его в качестве материала для нанокомпозитных мембран для разделения сред, содержащих различные углеводороды [9]. Важным обстоятельством является также потенциальная доступность мономера 4-метил-2-пентина, синтез которого может быть осуществлен с использованием продуктов промышленного крупномасштабного производства – 4-метил-2-пентена или метилизобутилкетона [10].

Углеводородный дизамещенный полиацетилен поли-4-метил-2-пентин впервые был получен Masuda с сотрудниками [11] полимеризацией 4-метил-2-пентина на каталитической системе $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$, однако полимер имел достаточно низкую ММ ($M_n = 10^4$). ПМП с более высокой ММ ($M_n = 10^5\text{--}10^6$) был синтезирован с использованием катализаторов NbCl_5 и $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ [8, 12]. Данные об использовании других каталитических систем для синтеза ПМП, особенностях структуры полимера и ее зависимости от условий полимеризации в литературе отсутствуют, в то время как в зависимости от условий синтеза (например, тип катализатора, температура, растворитель) макромолекулы замещенных полиацетиленов могут

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

иметь различную *цис*- и *транс*-конфигурацию [13–15]. Геометрические различия макромолекул в свою очередь могут влиять на надмолекулярную упаковку полимера, которая существенным образом определяет такие его свойства, как растворимость, проницаемость, сорбция и т.д. [5, 16]. Изучение влияния условий полимеризации на геометрическую изомерию макромолекул полиацетиленов делает возможным регулирование свойств полимера.

В настоящей работе для оценки влияния условий синтеза на геометрическую структуру и морфологию полимера исследовали полимеризацию 4-метил-2-пентина в присутствии различных катализитических систем (NbCl_5 , $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$, $\text{NbCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$, TaCl_5 , $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$, $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{TaCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$, $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$) при разных температурах и в растворителях с различной полярностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 4-метил-2-пентин получали путем двустадийного синтеза, основанного на реакциях хлорирования метилизобутилкетона пятихлористым фосфором и дегидрохлорирования *трет*-бутилатом калия в ДМСО [10]. Для полимеризации использовали мономер с концентрацией основного вещества 99.5%, $T_{\text{кип}} = 72.5\text{--}73^\circ\text{C}$, $d = 0.716$, $n_D^{20} = 1.4057$. Для дополнительной очистки перед полимеризацией мономер трижды перегоняли над CaH_2 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Растворитель – толуол (ч.) – подвергали очистке 5%-ным раствором серной кислоты и промывке водой, последующей нейтрализации 10%-ным раствором гидроксида калия и отмывке водой. CCl_4 (х.ч.) очищали 10%-ным раствором гидроксида калия и промывали водой. Далее толуол и CCl_4 в течение 24 ч осушали над CaCl_2 . Циклогексан (>99%), анизол (>99%) и хлористый бутил (>99%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки. Перед полимеризацией толуол, циклогексан и анизол трижды перегоняли над CaH_2 в атмосфере аргона высокой чистоты. CCl_4 и хлористый бутил трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализаторы – пентахлориды ниobia NbCl_5 (99.9%) и тантала TaCl_5 (99.9%) фирмы “Fluka”, гексахлорид вольфрама WCl_6 (99.9%) фирмы “Al-

drich”, а также сокатализаторы – трифенилвисмут Ph_3Bi (99%) фирмы “Aldrich”, тетрабутилолово Bu_4Sn (98%), тетрафенилолово Ph_4Sn (97%) и триэтилсилан (Et_3SiH) (97%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки. Порошкообразные катализаторы NbCl_5 , TaCl_5 , WCl_6 были дозированы в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона, которые вскрывали непосредственно перед использованием.

Типичная методика полимеризации 4-метил-2-пентина (табл. 1, полимер III)

В стеклянном реакторе в токе аргона высокой чистоты при 25°C интенсивно перемешивали в течение 30 мин раствор 0.16 г (0.60 ммоля) NbCl_5 и 0.26 г (0.60 ммоля) Ph_3Bi в 30 мл толуола. Затем к катализитическому раствору добавляли 2.5 г (30 ммолей) 4-метил-2-пентина, после чего реактор запаивали. Через 24 ч реактор вскрывали и реакционную массу обрабатывали смесью (20 мл) метанола с толуолом (соотношение 4 : 1) для дезактивации катализатора. Далее полимер растворяли в CCl_4 (300 мл) и осаждали в метанол (1.5 л), отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Полученный полимер повторно растворяли в CCl_4 и переосаждали в метанол, высушивали в вакууме, после чего определяли выход.

Значения характеристической вязкости образцов ПМП измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Убелоде.

ММ устанавливали диффузионно-седиментационным методом в CCl_4 [17].

Элементный анализ проводили методом пиролизной хроматографии на приборе “Carlo Erba” (Италия).

Структуру макромолекул определяли методом ЯМР ^{13}C и ПМР ^1H -спектроскопии растворов ПМП в C_6D_{12} (концентрация растворов 4%). Спектры ЯМР ^{13}C и ПМР ^1H регистрировали на приборе MSh-300 (“Bruker”) с рабочей частотой 75.47 МГц (количество накоплений 12000) и 300 МГц (количество накоплений 12) соответственно.

Расчет количественного содержания *цис*- и *транс*-структур в образцах ПМП по спектрам ЯМР ^{13}C проводили с использованием программы Winnmr1d фирмы “Bruker”, которая позволяет

Таблица 1. Условия и результаты полимеризации 4-метил-2-пентина на Nb, Ta и W-содержащих катализитических системах

Полимер	Катализитическая система	Растворитель	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	$M_{SD} \times 10^{-3}$	Содержание цис-структур, %
I	NbCl ₅	Толуол	80	2.4	—	50
II	NbCl ₅	Циклогексан	85	1.3	—	50
III	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	Толуол	95	3.5	—	45
IV	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	Циклогексан	95	2.7	130	50
V*	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	»	100	4.7	168	40
VI	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	CCl ₄	95	2.5	—	50
VII	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	Анизол	60	1.9	—	30
VIII	NbCl ₅ /Ph ₃ Bi	Хлористый бутил	0	—	—	—
IX	NbCl ₅ /Bu ₄ Sn	Циклогексан	95	4.4	—	55
X**	NbCl ₅ /Bu ₄ Sn	»	95	3.0	—	40
XI	NbCl ₅ /Et ₃ SiH	»	95	2.8	—	35
XII**	NbCl ₅ /Et ₃ SiH	»	95	2.8	—	35
XIII	TaCl ₅	Толуол	0	—	—	—
XIV	TaCl ₅ /Ph ₃ Bi	»	35	1.2	24	45
XV***	TaCl ₅ /Bu ₄ Sn	Циклогексан	25	—	—	—
XVI***	TaCl ₅ /Et ₃ SiH	»	25	—	—	—
XVII	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	»	25	—	15	90

Примечание. Полимеризацию проводили в течение 24 ч при 25°C; исходная концентрация мономера $[M]_0 = 1$ моль/л, мольное соотношение $[M]_0 : [\text{кат}] = 50$, катализатор : сокатализатор = 1.

* Температура полимеризации 80°C.

** Полимеризация проходила с большим выделением тепла в течение нескольких минут.

*** Полимер не растворим.

проводить обработку плохо разрешённых спектров.

ИК-спектры регистрировали в области 200–4000 cm^{-1} на спектрометре IFS-113 "Bruker" в виде пленок, приготовленных из раствора полимера в CCl₄, или таблеток, прессованных с KBr. Колебательные спектры рассчитывали по методике теоретического анализа нормальных колебаний, описанной в работах [18, 19].

ДСК осуществляли с использованием системы термического анализа TA 3000 фирмы "Mettler" в области 10–370°C в атмосфере инертного газа.

РСА проводили на стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-1.5 с использованием медного излучения ($\lambda_{\text{Cu}K_\alpha} = 0.154$ нм) при комнатной температуре в режиме на отражение. Образец представляет собой таблетку толщиной 1 мм и площадью 10 × 10 mm^2 .

Пленки ПМП готовили поливом из раствора полимера в CCl₄ на целлофан.

Механические свойства ПМП исследовали при 20°C и постоянной скорости растяжения 5 мм/мин с использованием системы Series IX Automated Materials Testing System 1.16 ("Instron Corporation"). Образец представляет собой пленку длиной 10, шириной 3 и толщиной 0.13 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты полимеризации 4-метил-2-пентина на катализитических системах на основе NbCl₅ и TaCl₅, а также WCl₆ в различных органических растворителях. Как видно, использование Nb-содержащих катализаторов более эффективно, чем применение катализаторов на основе Та или WCl₆.

На Nb-содержащих катализаторах полимеризация 4-метил-2-пентина проходит практически с количественным выходом полимера (80–100%).

В присутствии металлоорганических сокатализаторов полимеризация на основе NbCl_5 существенно ускоряется. Так, на чистом пентахлориде ниобия процесс завершается в течение 12 ч, с добавлением сокатализатора Ph_3Bi полимеризация проходит в течение 30 мин, а в присутствии Bu_4Sn и Et_3SiH – в течение 5 мин.

Полимеризация 4-метил-2-пентина на Та-содержащих катализаторах протекает только в присутствии алкилирующих добавок и с небольшим выходом полимера (25–35%).

Малоэффективным для полимеризации 4-метил-2-пентина оказалось и применение каталитической системы $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$, в присутствии которой выход ПМП составил 25%.

Влияние сокатализаторов на значения характеристической вязкости можно проследить по результатам табл. 1. ПМП, полученные на Nb-содержащих системах в присутствии Ph_3Bi , Bu_4Sn и Et_3SiH , характеризуются более высокой вязкостью, чем образцы, синтезированные на чистом NbCl_5 .

Влияние полярности растворителя на полимеризацию было исследовано на каталитической системе $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ в ряду растворителей с различными значениями диэлектрической проницаемости (табл. 1). Результаты показали, что полимеризация в циклогексане, толуоле и CCl_4 протекает с высоким выходом, в то время как в анизоле выход ПМП несколько ниже (60%). В наиболее полярном растворителе (хлористом бутиле) полимер не образуется. Значения вязкости меняются в зависимости от используемого растворителя, однако строгой корреляции в отношении полярности растворителя и вязкости не наблюдается.

ПМП представляет собой твердый полимер белого цвета, что свидетельствует об отсутствии сопряжения двойных связей в цепи полимера. Данные элементного анализа для образца, полученного на $\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$, проведенного методом пиролизной хроматографии, хорошо согласуются с расчетными данными для теоретической структуры ПМП.

Найдено, %: С 87.6; Н 12.6.

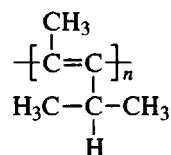
Для $(\text{C}_6\text{H}_{10})_n$

вычислено, %: С 87.8; Н 12.2.

Спектры ПМР ^1H образцов ПМП содержат три синглетных пика, соответствующих атомам водорода элементарного звена с хим. сдвигами 2.97 м.д. (1, CH), 1.79 м.д. (3, $-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 1.06 м.д. (6, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

В ИК-спектрах ПМП присутствует полоса поглощения при 1640 cm^{-1} , которая относится к колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Колебаниям CH и CH_3 отвечают полосы поглощения при 2980 , 2910 , 2860 cm^{-1} ; CH_3 – при 1470 , 1360 , 1320 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{C}$ – при 1160 – 980 cm^{-1} ; CH – при 860 cm^{-1} ; CH_3 – при 700 cm^{-1} .

Результаты ПМР ^1H и ИК-спектроскопии согласуются с литературными данными [8, 10] и подтверждают образование полимера, содержащего двойные связи в главной цепи и химическую структуру элементарного звена ПМП,



Полимеры, полученные на Nb-содержащих катализаторах, обладают хорошими пленкообразующими свойствами, имеют модуль Юнга $E = 930 \text{ МПа}$, напряжение при разрыве $\sigma_p = 35 \text{ МПа}$, относительное удлинение при разрыве $\gamma_p = 60\%$ (данные для полимера IV).

На термограмме ПМП наблюдается переход в области 260°C , который относится к переходу стеклования. Выше 320°C происходит разложение полимера.

Для определения геометрической структуры ПМП был применен метод спектроскопии ЯМР ^{13}C . На рис. 1 представлены ЯМР ^{13}C -спектры ПМП различной микроструктуры. Как видно, шести атомам углерода элементарного звена $[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)]$ соответствуют четыре дублетных сигнала: 144.2–141.0 м.д. ($=\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 132.4–128.4 м.д. ($\text{CH}_3-\text{C}=$), 32.8–30.0 м.д. ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2–19.8 м.д. (CH_3). Дублетная структура сигналов свидетельствует о присутствии звеньев *цис*- и *транс*-конфигураций в цепях полимера, и из относительных интенсивностей пиков дублета можно количественно оценить их соотношение. Из рис. 1 следует, что относительные интенсивности пиков дублетов на спектрах полимеров XVII ($\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$) и XIV ($\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$)

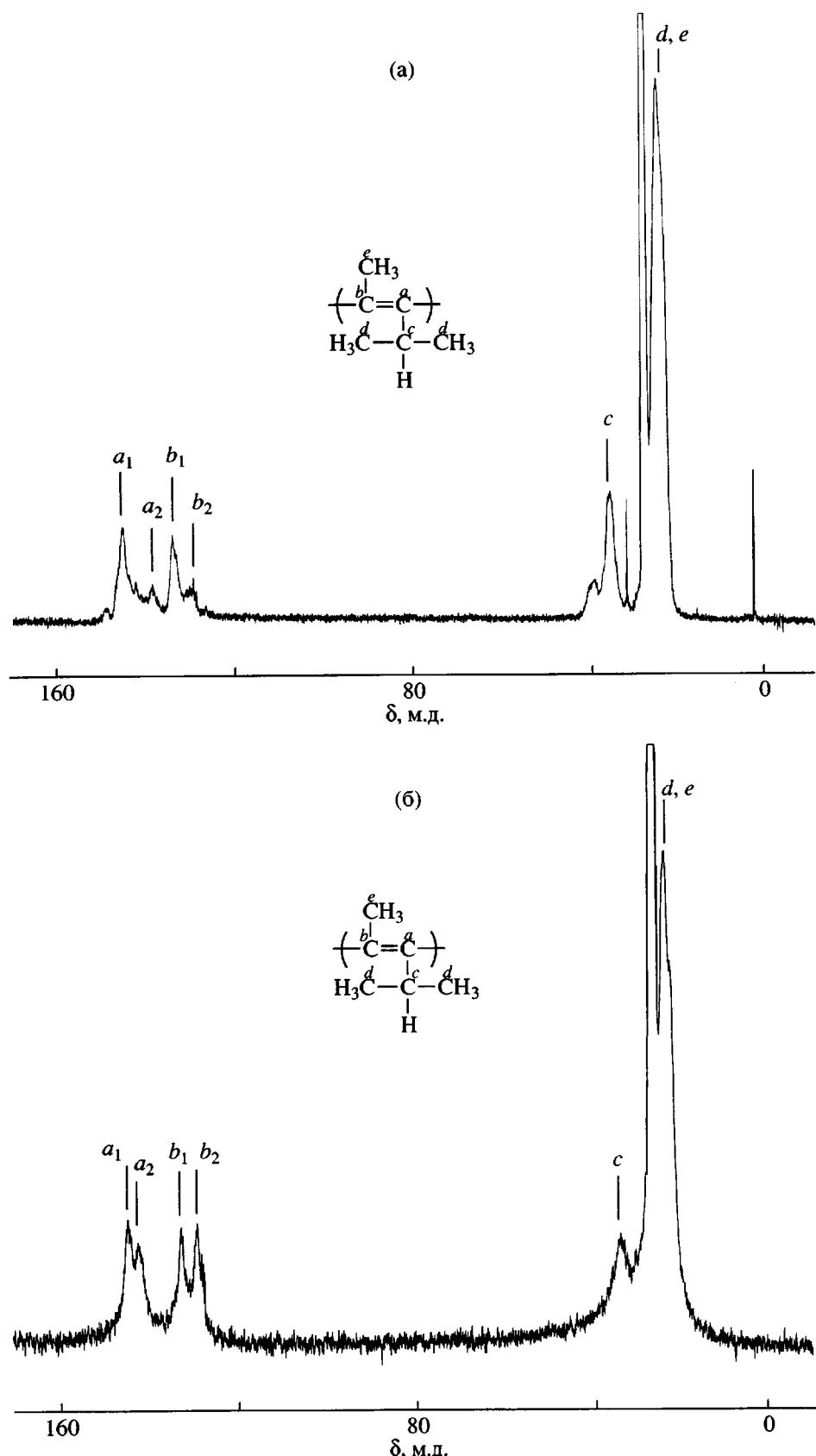


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C поли-4-метил-2-пентинов, полученных на системах $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$ (а) и $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ (б). Содержание цис-звеньев 90 (а) и 45% (б).

Таблица 2. Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК-спектров полимеров XIV и XVII

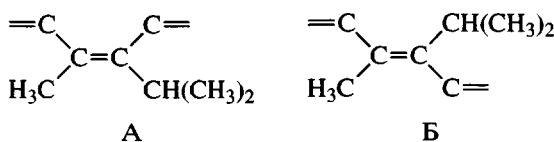
Полимер XIV		Полимер XVII		Отнесение полос
$\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность	$\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность	
1635	Очень слабая	1622	Средняя	$\nu_{as} C=C$
1466	Средняя	1468	Средняя	δ_{C-C-H}
1430	Очень слабая	1438	Средняя	δ_{C-C-H}
1371	Средняя	1389	Средняя	$\delta_{C-C-H} (i-Pr)$
—	—	1366	Средняя	$\delta_{H-C-H} + \delta_{C-C-H} (i-Pr)$
1073	Слабая	1008	Средняя	$\nu_{C-C=}$

Таблица 3. Теоретические значения волновых чисел и интенсивности полос поглощения колебательных спектров моделей *цис*- и *транс*-изомеров ПМП

<i>Цис</i> -изомер (А)		<i>Транс</i> -изомер (Б)		Отнесение полос
$\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность, ($\text{см}^2/\text{молекул с}$) $\times 10^{-8}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность, ($\text{см}^2/\text{молекул с}$) $\times 10^{-8}$	
1630	65	1640	3	$\nu_{as} C=C$
1465	51	1465	88	δ_{C-C-H}
1445	48	1420	14	δ_{C-C-H}
1388	49	1375	98	$\delta_{C-C-H} (i-Pr)$
1365	85	—	—	$\delta_{H-C-H} + \delta_{C-C-H} (i-Pr)$
1005	25	1080	15	$\nu_{C-C=}$

существенно отличаются; следовательно, соотношение звеньев *цис*- и *транс*-конфигурации в указанных полимерах различно. Это подтверждают и ИК-спектры, в которых наблюдаются отличия в интенсивности и положении нескольких полос поглощения (табл. 2).

На основании теоретического анализа ИК-спектров образцов ПМП была проведена качественная оценка содержания *цис*-/*транс*-структур в полимерах. Расчет теоретических колебательных спектров проводили с использованием моделей звеньев *цис*- и *транс*-структуры типа А и Б соответственно



Геометрические параметры для моделей задавали таким образом, что все четыре атома углерода при двойной связи элементарного звена лежат в одной плоскости, а двойные связи соседних звеньев выведены из этой плоскости на 90°, что соот-

ветствует реальной структуре полимерной цепи, в которой отсутствует сопряжение.

Сравнение теоретических спектров *цис*- (А) и *транс*- (Б) моделей показало, что различия обнаруживаются в области поглощения двойных связей и в длинноволновой области. В табл. 3 приведены основные отличия в полосах теоретических спектров *цис*- и *транс*-моделей ПМП и отнесения этих полос. Полоса поглощения, относящаяся к колебаниям двойной связи $C=C$, в теоретическом спектре *транс*-изомера проявляется очень слабо (1640 см^{-1}), в то время как для *цис*-изомера данная полоса сдвинута по положению (1630 см^{-1}) и значительно более интенсивна. Валентным колебаниям $C-C=$ в спектре *транс*-изомера отвечает слабая полоса (1080 см^{-1}) и полоса средней интенсивности для *цис*-изомера (1005 см^{-1}). Деформационные колебания $C-C-H$ *транс*-изомера характеризуются двумя полосами средней (1465 см^{-1}) и слабой (1420 см^{-1}) интенсивности. Соответствующие полосы для *цис*-изомера (1465 и 1445 см^{-1}) имеют одинаковую интенсивность, величина которой является средней между интенсивностями тех же полос поглощения для *транс*-изомера.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики ПМП, полученных на разных катализитических системах

Катализитическая система	2θ , град (основной рефлекс)	$\Delta_{1/2}$, град	Межплоскостное расстояние d , нм		
NbCl ₅ *	11.4	1.9	0.776	0.336	-
TaCl ₅ /Ph ₃ Bi*	11.5	2.9	0.768	0.332	-
TaCl ₅ /Bu ₄ Sn**	11.7	2.6	0.755	0.357	0.224
WCl ₆ /Ph ₄ Sn**	11.3	4.6	0.782	-	-

* Растворитель толуол и ** циклогексан.

Кроме неспецифических деформационных колебаний С–С–Н в спектрах обнаруживаются различия для деформационных колебаний С–С–Н изопропильной группы. В модельном спектре *цис*-изомера этим колебаниям отвечают две полосы в области 1388 и 1365 см⁻¹, причем интенсивность полос отличается в ~2 раза. Для *транс*-изомера теоретический спектр содержит только одну полосу в области 1375 см⁻¹, интенсивность которой близка к интенсивности второй полосы *цис*-изомера.

При сравнении экспериментальных ИК-спектров (табл. 2) полимеров, полученных на разных катализитических системах, было замечено, что в спектре полимера XVII полосы поглощения в области 1640–1630 см⁻¹ имеют среднюю интенсивность, в то время как в спектрах других образцов данные полосы проявляются очень слабо. Как известно [20], интенсивность полос, отвечающих валентным колебаниям двойной связи С=С, в спектрах *цис*-изомеров больше, чем в *транс*-изомерах. Таким образом, используя данные теоретического анализа нормальных колебаний для *цис*- и *транс*- моделей ПМП и экспериментальных спектров, можно заключить, что полимер, полученный с использованием катализитической системы WCl₆/Ph₄Sn, обогащен звеньями *цис*-структуры, а в полимерах, полученных на Та-содержащем катализаторе, доля *цис*-структур значительно ниже.

Расчет количественного соотношения звеньев *цис*- и *транс*-структур по спектрам ЯМР ¹³C (с использованием программы Winnmr1d ("Bruker")), показал, что в спектре полимера XVII, который, согласно данным ИК-спектроскопии, обогащен звеньями *цис*-структурой, отношение интенсивностей пиков a_1 и a_2 (рис. 1а) для дублетного сигнала, отвечающего атому углерода =C–CH(CH₃)₂, и пиков b_1 и b_2 для дублетного сигнала, отвечающе-

го атому углерода CH₃–C=, в процентном соотношении составляет 90 : 10, в то время как для полимера XIV (рис. 1б), отношение интенсивностей пиков a_1 и a_2 , а также b_1 и b_2 , соответствующих тем же атомам углерода, составляет 45 : 55. Из сопоставления результатов ИК- и ЯМР-спектроскопии был сделан вывод, что пики a_1 и b_1 отвечают *цис*-структурам, а пики a_2 и b_2 – *транс*-структурам.

В зависимости от типа катализитической системы и природы растворителя содержание *цис*-структур в полученных образцах ПМП меняется от 30% (полимер VII) до 90% (полимер XVII) (табл. 1).

Полимер, сильно обогащенный звеньями *цис*-структурой (90%), получен на катализитической системе WCl₆/Ph₄Sn. На катализитических системах на основе NbCl₅, а также TaCl₅/Ph₃Bi, образуются полимеры со смешанным содержанием звеньев *цис*- и *транс*-типа, при этом, как видно из табл. 1, их соотношение может заметно изменяться в зависимости от применяемого сокатализатора. Так, полимеризация на чистом NbCl₅ дает ПМП с 50%-ным содержанием *цис*-звеньев. Полимеризацией на катализитической системе с добавлением сокатализатора Ph₃Bi получен полимер с тем же содержанием *цис*-звеньев; использование катализитической добавки Bu₄Sn приводит к небольшому повышению их содержания (55%), а добавка Et₃SiH понижает содержание *цис*-звеньев до 35%.

Для образцов ПМП с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев было проведено исследование морфологии полимеров с использованием метода РСА. Рентгенограммы полимеров I (NbCl₅), XIV (TaCl₅/Ph₃Bi), XV (TaCl₅/Bu₄Sn) и XVII (WCl₆/Ph₄Sn) имеют "аморфноподобный" характер и содержат от одного до трех диффузных максимумов (табл. 4). Наиболее интенсивный ре-

флекс, соответствующий межцепной периодичности [21], для образцов ПМП, полученных на Nb- и Ta-содержащих катализаторах, характеризуется полушириной $\Delta_{1/2} \sim 1.9^\circ\text{--}2.9^\circ$. Для полимера, синтезированного с использованием системы $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$, полуширина основного рефлекса составляет 4.6° . Значения полуширины рефлекса для полимеров I, XIV и XV указывают на относительно малый размер областей когерентного рассеяния, но все же больший, чем для истинно аморфных полимеров, для которых полуширина рефлекса обычно составляет $5^\circ\text{--}8^\circ$ [22]. Второй диффузный максимум ($2\theta \sim 24.9^\circ\text{--}26.9^\circ$), присутствующий на рентгенограммах полимеров I, XIV и XV, наиболее интенсивно проявляется на рентгенограмме для полимера XV, для которого был зафиксирован и третий максимум с угловым положением $2\theta \sim 40.3^\circ$.

Полуширина рефлекса и наличие только одного рефлекса на рентгенограмме ПМП, синтезированного на W-содержащем катализаторе, позволяет отнести этот полимер к истинно аморфным. Относительно высокие значения областей когерентного рассеяния и наличие дополнительных рефлексов, помимо наиболее интенсивного, в образцах полимеров I, XIV, XV свидетельствуют о двухфазной природе этих полимеров, т.е. включения с повышенной степенью упорядоченности распределены в аморфной фазе. Наблюдаемое уменьшение величин межплоскостного расстояния от 0.782 нм для полимера XVII до 0.755 нм для полимера XV также может быть подтверждением различной плотности упаковки макромолекул в синтезированных образцах. Таким образом, из результатов структурного анализа следует, что ПМП представляет собой аморфный полимер, для которого в зависимости от условий синтеза происходит реализация структуры с большей или меньшей степенью упорядоченности.

Растворимость образцов ПМП, полученных на различных катализитических системах и имеющих различную микроструктуру и надмолекулярное строение, существенно отличается. Так, все образцы ПМП, синтезированные на Nb-содержащих катализитических системах, а также на системе $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$, не растворимы в алифатических, ароматических, а также в большинстве галогенсодержащих углеводородов, и растворимы только в CCl_4 и циклогексане. Образцы, синтезированные с использованием катализитических систем

$\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$ и $\text{TaCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$, не растворимы ни в одном из органических растворителей. На катализаторе $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$ получен полимер, характеризующийся хорошей растворимостью в большом наборе растворителей, а именно в растворителях неполярных или с низкой полярностью (например, в CCl_4 , циклогексане, метилциклогексане, хлороформе, *n*-алканах, бензоле, толуоле).

Таким образом, в результате исследования полимеризации 4-метил-2-пентина было установлено, что в зависимости от условий синтеза макромолекулы содержат звенья *цис*- и *транс*-конфигурации в различных соотношениях. Обнаружено, что микроструктура полимера влияет на характер его надмолекулярной организации, что в свою очередь определяет свойства полимера, например растворимость в различных органических веществах. По всей видимости, уровень упорядоченности макромолекул ПМП зависит от двух факторов, а именно: наличия достаточно длинных непрерывных последовательностей звеньев одинаковой геометрии и термодинамической гибкости цепей, позволяющей реализовать их плотную упаковку. Исследование характера распределения звеньев одинаковой геометрии и термодинамической гибкости макромолекул, а также влияние структуры ПМП на газопроницаемость является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Н.А. Михайловой за измерения ММ полимеров диффузионно-седиментационным методом и Е.М. Антипову за помощь в проведении РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robeson L.M., Burgoyne W.F., Langsam M., Savoca A.C., Tien C.F. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4970.
2. Masuda T., Higashimura T. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 121.
3. Pinnau I., Morisato A. Pat. 5,707,423 USA. 1998.
4. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
5. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.

6. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelley S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. P. 205.
7. Хотимский В.С., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Антипов Е.М., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 949.
8. Morisato A., Pinna I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. P. 243.
9. Merckel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinna I., Meakin P., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. P. 519.
10. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Заявка на патент 2002114050 Россия. 2002.
11. Masuda T., Kawasaki M., Okano Y., Higashimura T. // Polym. J. 1982. V. 14. № 5. P. 371.
12. Takahashi T., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Prepr. 1982. V. 31. № 6. P. 1193.
13. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 717.
14. Okano Y., Masuda T., Higashimura T. // Polym. J. 1982. V. 14. № 6. P. 477.
15. Izumikawa H., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Bull. 1991. V. 27. P. 193.
16. Morisato A., Miranda N.R., Freeman B.D., Hopfenberg H.B., Costa G., Grossi A., Russo S. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. P. 2065.
17. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
18. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул и методы расчета. М.: Наука, 1997.
19. Gribov L.A., Orville-Thomas W.J. Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra. New York: Wiley, 1988.
20. Bellamy L. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. London, Methuen; New York: Wiley, 1954.
21. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
22. Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Bakkev N.F. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. № 5. S. 1567.

Synthesis of Poly(4-methyl-2-pentyne) with Various Configurational Composition

V. S. Khotimskii, S. M. Matson, E. G. Litvinova, G. N. Bondarenko, and A. I. Rebrov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Poly(4-methyl-2-pentyne) samples were synthesized by polymerizing a disubstituted hydrocarbon acetylene, 4-methyl-2-pentyne, with catalytic systems composed of tungsten hexachloride or niobium and tantalum pentachlorides in combination with organometallic cocatalysts (Ph_3Bi , Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn). Syntheses were carried out at various temperatures in solvents with different polarities. Based on ^{13}C NMR and IR spectroscopic data on the geometry of the synthesized polymers and proceeding from their theoretical spectra calculated in terms of normal vibrations, NMR signals and IR bands were assigned to *cis*- and *trans*-structures of poly(4-methyl-2-pentyne). X-ray diffraction study revealed that polymer samples prepared under different conditions are distinguished by their supramolecular organization. The relationship between the structure of the polymer and its solubility in a variety of organic solvents was established.