ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 5, с. 778–788

УДК 541.64:547.245

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ МЕТАЛЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ[1]

© 2006 г. **М. В. Чиркова, П. В. Пивоваров, Е. Г. Литвинова, В. С. Хотимский**

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

Поступила в редакцию 01.08.2005 г.
Принята в печать 17.11.2005 г.

Осуществлено металлирование поливинилтриметилсилана и поли(1-триметилсилил-1-пропина) с использованием в качестве металлирующих агентов хелатных комплексов нормального и вторичного бутиллития с тетраметилэтилендиамином, а также "супероснований" на основе комплексов нормального и вторичного бутиллития и *трет*-пентилоксида калия. Определены оптимальные условия металлирования поливинилтриметилсилана и поли(1-триметилсилил-1-пропина), позволяющие получать металлированные полимеры с высоким выходом без деградации макроцепей. Произведена функционализация поливинилтриметилсилана и поли(1-триметилсилил-1-пропина) по реакции металлированных полимеров с CO_2, триметилсилилхлорсульфоном, диэтилдисульфидом и окисью этилена. В поливинилтриметилсилан были введены группы COOH, SO_3H и OH, а также тиоэфирные группы, в поли(1-триметилсилил-1-пропин) – группы SO_3H и COOH. Введение карбоксильных групп в поливинилтриметилсилан вызывает увеличение его гидрофильности и селективности разделения смесей H_2O/N_2, H_2O/H_2 и H_2O/CH_4. Введение групп SO_3H в поли(1-триметилсилил-1-пропин) и поливинилтриметилсилан приводит к появлению протонной проводимости этих полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим специфическим химическим и физико-химическим свойствам полимеры с функциональными группами используют в качестве материалов для полупроводниковых приборов, оптических волокон и оптических дисков, фотоматериалов, биологически активных соединений, а также в качестве катализаторов различных реакций, хроматографических сред, антиоксидантов и т.д. [1]. Полимеры с функциональными группами уже сейчас применяют для решения целого ряда задач мембранного разделения. Так, использование полимеров с кислотными группами эффективно для создания протонопроводящих мембран для топливных элементов [2–9]. Полимеры, содержащие функциональные группы, способные к специфическому взаимодействию с целевым компонентом, применяют для разделения полярных газов [10, 11], выделения олефинов из смесей с парафинами [12–15] и органических соединений из водных смесей [16].

Кроме того, функциональные полимеры служат материалами для мембран каталитических мембранных реакторов. Эти мембраны сочетают функцию разделения и каталитическую активность [17–23].

Эффективность применения функциональных полимеров делает актуальной работу над возможностями расширения области их использования. Представляет интерес реализовать преимущества присутствия функциональных групп на высокопроницаемых полимерах, таких как поливинилтриметилсилан (**ПВТМС**) и дизамещенные полиацетилены, характеризующиеся на настоящий момент самыми высокими значениями коэффициентов проницаемости газов и паров органи-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32975).

E-mail: chirkova@ips.ac.ru (Чиркова Марина Витальевна).

ческих веществ [24]. Можно ожидать, что введение функциональных групп в поли(1-триметилсилил-1-пропин) (**ПТМСП**), имеющий рекордную паро- и газопроницаемость из всех известных полимеров, значительно улучшит его разделяющие характеристики без существенной потери в проницаемости.

Применение функциональных производных поликремнийуглеводородов сдерживается тем, что синтезировать их с помощью полимеризации функциональных мономеров ацетиленового и винилового ряда зачастую невозможно из-за взаимодействия функциональных групп с высокореакционноспособными металлоорганическими катализаторами, используемыми для полимеризации мономеров данного класса. Прямая химическая модификация ПВТМС и ПТМСП протекает с низким выходом [25, 26] и приводит к разрушению макроцепей полимера, в частности, из-за реакции β-распада, свойственной функциональным кремнийорганическим соединениям [27].

Лучшие результаты может дать двустадийная химическая модификация (первая стадия – металлирование полимера, вторая – замещение металла на функциональную группу). Этот путь позволяет контролировать количество введенных функциональных групп и их положение. В качестве металлирующих агентов можно использовать хелатные комплексы нормального и вторичного бутиллития, а также комплексы литийорганических соединений и алкоксидов щелочных металлов – так называемые супероснования, in situ, действующие как высокореакционноспособные металлирующие агенты [28–31].

Двустадийный процесс металлирования полимера хелатными комплексами бутиллития с последующей функционализацией металлосодержащих промежуточных продуктов успешно использован для модификации ряда полимеров, например ПС, 1,4-*цис*-полибутадиена и 1,4-*цис*-полиизопрена [32–37]. Ранее этим же способом была предпринята функционализация ПТМСП с использованием в качестве металлирующего агента нормального бутиллития в полярной среде, а также в углеводородной среде с добавками электронодоноров [38, 39]. Однако степень металлирования полимера указанными системами оказалась низкой, вследствие чего удалось ввести в ПТМСП лишь незначительное количество функциональных групп (не более 8 мол. % даже при трехкратном избытке металлирующего агента).

Цель настоящего исследования – разработка методов металлирования и последующего введения функциональных групп в ПВТМС и ПТМСП, позволяющих получать производные этих полимеров, с различными функциональными группами в широком количественном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые полимеры ПТМСП и ПВТМС получали по методике, разработанной ранее [40, 41]. ПТМСП был синтезирован на катализаторе $NbCl_5$ в толуоле, $M_w = (29.9–25.8) \times 10^3$, $M_n = (17 \times 10^4)–(16 \times 10^5)$, $[\eta] = 0.45–1.5$ дл/г, соотношение *цис*- : *транс*-структур в полимере = 60 : 40%. ПВТМС получали на катализаторе нормальный бутиллитий в циклогексане, $M_w = 8.3 \times 10^5$, $M_n = 5.2 \times 10^5$, $[\eta] = 1.3$ дл/г. Металлирующие агенты – *н*-BuLi (1.6 М раствор в гексане) и вторичный бутиллитий (2.5 М раствор в гексане) фирмы "Fluka" – применяли без дополнительной очистки. Алкоголят *трет*-пентилоксид калия (*трет*-PeOK) (0.2 М раствор в циклогексане) получали из третичного амилового спирта (фирма "Fluka", 96.0%) [42]. Тетраметилэтилендиамин (**ТМЭДА**) фирмы "Fluka" (99.0%), триметилхлорсилан фирмы "Fluka" (98.0%) и $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ фирмы "Fluka" (98.0%) использовали без дополнительной очистки. Тяжелая вода D_2O производства открытого акционерного общества "Изотопы" (Санкт-Петербург), содержание дейтерия 99%. 1,2-Дибромдекан фирмы "Fluka" (95.0%); триметилсилилхлорсульфон фирмы "Aldrich" (99.0%); диэтилдисульфид фирмы "Aldrich", 99%. Растворители гексан (99.5%), циклогексан (99.5%) и ТГФ (98.0%) применяли без дополнительной очистки, перед использованием гексан и циклогексан перегоняли над натрием, ТГФ – над гранулированным KOH, затем над натрием.

Металлирование ПВТМС и ПТМСП

Реакции металлирования проводили в вакуумированном аппарате, состоящем из реактора с магнитной мешалкой, отвода со шлифом и ампул с бьющимися мембранами, содержащими растворитель, раствор металлирующего агента и реагенты

для определения степени металлирования полимера – хлорсиланы $(CH_3)_3SiCl$ и $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, 1,2-дибромдекан или D_2O для спектроскопического установления факта протекания металлирования. В реактор загружали сухой измельченный полимер, вакуумировали и отпаивали от вакуумной установки. Через бьющуюся мембрану в реактор загружали растворитель. После растворения полимера в реактор вводили при интенсивном перемешивании раствор металлирующего агента. Через 2 ч металлирования в реактор через бьющуюся мембрану добавляли электрофильный реагент (хлорсилан или 1,2-дибромдекан, или D_2O). После обесцвечивания реакционную смесь высаждали в метанол, полимер выделяли на фильтре Шотта, сушили в вакууме до постоянной массы, взвешиванием определяли привес и рассчитывали степень металлирования полимера. Степень металлирования ПТМСП находили по привесу после реакции металлосодержащих полимеров с $(CH_3)_3SiCl$ и $(CH_3)_3SiCH_2Cl$. Факт протекания металлирования устанавливали спектроскопически по реакции с D_2O. Оценку степени металлирования ПВТМС проводили методом газохроматографического количественного анализа продуктов взаимодействия избытка 1,2-дибромдекана с литийсодержащими компонентами реакционной смеси и определения количества децена-1, образовавшегося при взаимодействии литиированного ПВТМС с 1,2-дибромдеканом (схема (1)), что позволило судить о содержании лития в полимере. Для расчета количества децена-1, образовавшегося по схеме (1), из общего количества децена-1 вычитали ту его часть, которая получается из *втор*-BuLi и ТМЭДА-Li (схемы (2), (3)). Долю децена-1, образующегося по этим схемам, рассчитывали на основании количественного определения содержания соответствующих бромпроизводных.

$$\left.\begin{array}{l}\text{ПВТМС-Li}\\ \textit{втор}\text{-BuLi}\\ \text{ТМЭДА-Li}\end{array}\right\}\xrightarrow{+1,2\text{-дибромдекан}}\begin{array}{ll}\text{децен-1 + ПВТМС-Br + LiBr} & (1)\\ \text{децен-1 + }\textit{втор}\text{-BuBr + LiBr} & (2)\\ \text{децен-1 + ТМЭДА-Br + LiBr} & (3)\end{array}$$

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка Carbovacs 20M с неподвижной жидкой фазой, температура 210°C. Применение этого метода вместо реакции с хлорсиланом обусловлено затруднениями протекания реакции хлорсилана с полимером в высоковязкой реакционной смеси, образующейся при металлировании ПВТМС.

Функционализация металлированных полимеров

ПВТМС и ПТМСП, содержащие группы COOH (карбоксилированные ПВТМС и ПТМСП), получали в условиях интенсивного механического смешения литиированного полимера с мелкодиспергированным твердым диоксидом углерода ("сухим льдом") в ТГФ по методике [43]. Реакцию проводили в атмосфере аргона при постепенном повышении температуры от –78 до +20°C в течение 6 ч. При последующем подкислении муравьиной кислотой полимерлитиевую соль переводили в карбоксилированный полимер. Полимер очищали переосаждением из ТГФ в метанол и тщательной отмывкой на фильтре водой и метанолом.

Функционализацию ПТМСП и ПВТМС сульфогруппами осуществляли добавлением триметилсилилхлорсульфона непосредственно в реактор после 2 ч металлирования. Обесцвеченную реакционную смесь высаждали в метанол, полимер выделяли на фильтре Шотта, сушили в вакууме до постоянной массы и определяли степень модификации по привесу.

ПВТМС, функционализированный группами OH, синтезировали по реакции литиированного полимера с окисью этилена по методике [44, 45]. Взаимодействие литиированного ПВТМС с жидкой окисью этилена проводили в атмосфере аргона в ТГФ при постепенном повышении температуры от –78 до +20°C в течение 4 ч. При синтезе использовали двукратный избыток окиси этилена по отношению к связанному литию. Для перевода литийоксидной группы в гидроксильную применяли подкисление муравьиной кислотой.

Присутствие в полимерах карбоксильных и групп OH доказывали методами ИК-спектроско-

пии, присутствие алкилсилильных групп – по привесу и спектрам ЯМР ^{1}H. На ИК-спектре карбоксилированного полимера появляется отчетливая полоса в области 1709 см$^{-1}$, характерная для группы COOH. О присутствии групп C_2H_5S свидетельствует появление в ИК-спектре полосы при 1310–1375 см$^{-1}$. На ИК-спектре полимера, функционализированного группами OH, появляется полоса при 3400 см$^{-1}$, характерная для группы OH. Содержание карбоксильных и гидроксильных групп определяли методами элементного анализа, содержание сульфогрупп – титрованием.

Методы исследования полимеров

Значения M_n и M_w находили методом ГПХ растворов полимеров в толуоле с использованием хроматографа марки "Waters" (колонка Chrompack microgel-5 mix R-401, детектор – дифференциальный рефрактометр "Waters" R-401, растворитель толуол, 25°C, скорость потока 1 мл/мин, стандарт ПС). Калибровочная кривая была построена в интервале $M_w = (4–1447) \times 10^3$.

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Оствальда–Уббелоде при 25°C в толуоле.

Спектры ЯМР растворов полимеров записывали на приборе MSh-300 ("Bruker") 75.47 МГц.

ИК-спектры образцов ПВТМС и ПТМСП регистрировали в области 4000–400 см$^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре IFS-"Bruker"-113-V.

Термическую стабильность полимеров оценивали методами ДТА и ТГА, используя систему термического анализа TA 3000 фирмы "Mettler" (скорость подъема температуры 5 град/мин, скорость потока воздуха или азота 0.3×10^{-5} м^3/с) и дериватограф (запись термограмм проводили на воздухе при скорости нагревания 1–2 град/мин, масса исследуемого образца составляла 100–200 мг).

РСА проводили на стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-1.5 с использованием фильтрованного (Ni-фильтр) медного (CuK_α) 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, размером 10×10 мм.

Деформационно-прочностные характеристики функционализированного ПВТМС оценивали на приборе "Инстрон", пленки толщиной 50–200 мкм деформировали при температуре 25°C и скорости растяжения 5 см/мин.

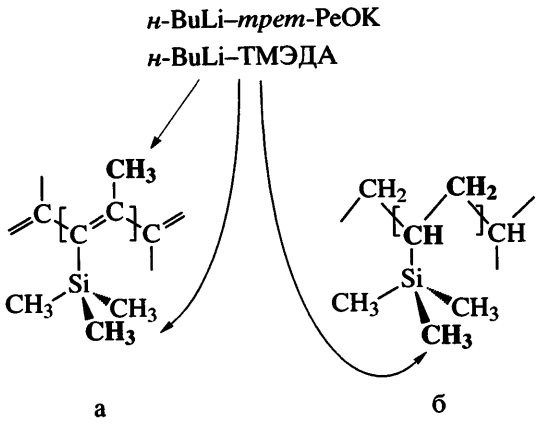
Газопроницаемость пленок определяли волюмометрическим методом для индивидуальных газов при 25°C по методике [46], а также газохроматографическим [47] и масс-спектрометрическим методами [48]. Полимерные пленки для измерения газопроницаемости получали поливом из растворов полимеров в толуоле, CCl_4 и ТГФ на целлофан. Толщину пленок варьировали от 30 до 70 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основу разработки методов двустадийной функционализации полимеров были положены наши предыдущие исследования по металлированию ПВТМС и ПТМСП [49, 50].

Установлено, что металлирование ПТМСП и ПВТМС можно осуществить как хелатными комплексами на основе нормального и вторичного бутиллития, так и суперосновaниями.

Металлирование ПВТМС (схема (4), направление б), вне зависимости от используемых металлирующих агентов, протекает в триметилсилильную группу, а для ПТМСП (схема (4), направление а) положение металлирования может меняться в зависимости от используемого металлирующего агента и условий металлирования.



(4)

Таблица 1. Условия и результаты металлирования ПВТМС хелатным комплексом *втор*-BuLi–ТМЭДА (мольное соотношение компонентов металлирующего агента 1 : 1, время металлирования 2 ч, растворитель гексан, концентрация раствора полимера ~1.5 г/100 мл)

Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	*T*, °C	Степень металлирования по реакции с 1,2-дибромдеканом, %
1.15	20	48
1.15	0	41
0.60	20	35
0.60	0	29

Металлирование ПТМСП при использовании *втор*-BuLi–ТГФ протекает преимущественно в метильные группы при двойной связи, а при использовании *н*-BuLi–ТМЭДА и *н*-BuLi–*трет*-PeOK – преимущественно в триметилсилильную группу. При использовании металлирующего агента *втор*-BuLi–*трет*-PeOK положение металлирования ПТМСП зависит от соотношения *втор*-BuLi–*трет*-PeOK – при соотношении 1 : 1 металлирование происходит преимущественно в метильную группу при двойной связи, а при соотношении 1 : 3 – преимущественно в триметилсилильную группу.

На первом этапе настоящей работы нами определены оптимальные условия металлирования ПТМСП и ПВТМС (состав металлирующего агента, температурные условия, время реакции).

Металлирование ПТМСП и ПВТМС осуществляли с применением двух типов металлирующих агентов – нормального и вторичного BuLi в виде хелатного комплекса с ТМЭДА (схема (5)) и высокореакционноспособных суперосновaний на основе нормального и вторичного BuLi в комплексе с *трет*-PeOK (*трет*-пентилоксидом калия) (схема (6)). Выбор алкоксида *трет*-PeOK в качестве второго компонента суперосновaний обусловлен хорошей растворимостью этого алкоксида и его комплекса с нормальным и вторичным бутиллитием в углеводородной среде [27].

$$\text{Полимер-H} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{Полимер-Li} + \text{Bu–H} \quad (5)$$

$$\text{Полимер-H} + \text{RLi} + \text{R'OK} \longrightarrow \text{Полимер-K} + \text{RH} + \text{R'OLi} \quad (6)$$

Условия и результаты металлирования ПТМСП и ПВТМС хелатными комплексами бутиллития представлены в табл. 1, суперосновaниями – в табл. 2.

Оценку степени металлирования ПТМСП и ПВТМС проводили по реакции металлированного полимера с Me_3SiCl и Me_3SiCH_2Cl. Использование Me_3SiCH_2Cl для целей оценки степени металлирования обусловлено тем, что Me_3SiCl не взаимодействует с ПТМСП, металлированным

Таблица 2. Условия и результаты металлирования ПТМСП и ПВТМС суперосновaниями (растворитель циклогексан, время металлирования 2 ч, концентрация раствора полимера 1.5 г/100 мл)

Металлирующий агент*	Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	*T*, °C	Степень металлирования, моль металла/осново-моль полимера	Выход металлосодержащего полимера, %
		ПТМСП		
н-BuLi–*трет*-PeOK	1 : 1	65	0.83**	83**
	2 : 1	65	1.56**	78**
втор-BuLi–*трет*-PeOK	1 : 1	25	0.58***	58***
	2 : 1	25	1.08***	54***
		ПВТМС		
н-BuLi–*трет*-PeOK	1 : 1	65	0.79**	79**
	2 : 1	65	1.55**	77**
втор-BuLi–*трет*-PeOK	1 : 1	25	0.43**	43**
	2 : 1	25	0.82**	41**

* Мольное соотношение компонентов металлирующего агента 1 : 1.
** Оценка по реакции с Me_3SiCl.
*** Оценка по реакции с $(CH_3)_3SiCH_2Cl$.

системами на основе *втор*-BuLi в углеводородной среде, хотя металлирование ПТМСП, по данным спектроскопии ЯМР ^2D продуктов дейтеролиза реакционной смеси, протекает. Причина отсутствия взаимодействия металлированного ПТМСП с Me_3SiCl – стерические затруднения комплекса металлированного полимера, образованного с участием вторичного бутиллития. Поэтому оценку эффективности указанных систем проводили по реакции металлированного ПТМСП с Me_3SiCH_2Cl, который менее стерически затруднен. Предварительно было установлено, что в случае с ПТМСП, металлированного суперосновании *н*-BuLi–*трет*-PeOK, реакционная способность Me_3SiCH_2Cl оказалась близка к реакционной способности Me_3SiCl, и значения степени металлирования полимера, определенные по реакции с обоими хлорсиланами, практически совпадали.

Из табл. 1 и 2 следует, что степень металлирования полимера можно контролировать изменением условий реакции, и количество введенного в полимер металла может быть весьма значительным. Система *втор*-BuLi–ТМЭДА при металлировании ПВТМС позволяет ввести в полимер до 0.48 атомов лития на мономерное звено. При этом степень металлирования слабо зависит от соотношения металлирующий агент : мономерное звено полимера, если оно выше 1 : 2 (табл. 1).

Было установлено, что для металлирования ПТМСП системы *н*-BuLi–ТМЭДА малоэффективны (степень металлирования не превышает 3%). Системы на основе *втор*-BuLi–ТМЭДА вообще не металлируют ПТМСП. В то же время использование суперосновании для металлирования ПТМСП эффективно (табл. 2) и позволяет вводить в ПТМСП до 0.83 атомов лития на мономерное звено (наиболее эффективная металлирующая система – *н*-BuLi–*трет*-PeOK).

При металлировании ПВТМС суперосновании эффективность металлирования была близка к эффективности металлирования ПТМСП (табл. 2), наибольшая эффективность наблюдалась для системы *н*-BuLi–*трет*-PeOK.

Как для ПТМСП, так и для ПВТМС, при применении суперосновании *втор*-BuLi–*трет*-PeOK металлирование (о котором судили по развитию окраски реакционной смеси) успешно протекало при комнатной температуре и достигало высоких выходов за 1.5–2 ч. В случае использования суперосновании *н*-BuLi–*трет*-PeOK металлирование при комнатной температуре развивалось медленно, выход модификации при металлировании 3–4 ч не превышал 45–55%. Рост температуры до 65°C приводит к увеличению выхода до 85%. Дальнейшее повышение температуры уменьшает выход металлированного полимера до 35%, что может быть обусловлено разложением металлоорганического комплекса. Поэтому температура 25°C оптимальна для металлирования ПТМСП и ПВТМС системой *втор*-BuLi–*трет*-PeOK, а в случае использования *н*-BuLi–*трет*-PeOK для металлирования обоих полимеров – температура 65°C.

Таблица 3. Зависимость степени замещения и выхода металлированного полимера от времени для суперосновании с соотношением *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 1 и 1 : 3

Время, мин	Степень металлирования, моль металла/основомоль полимера	Выход металлированного полимера, % (по реакции с триметилхлорсиланом)
2	0.22/1.75	22/58
8	0.33/1.72	33/57
15	0.57/1.81	57/60
40	0.73/1.76	73/59
90	0.82/1.95	82/65

Примечание. В числителе ПТМСП : *н*-BuLi : *трет*-PeOK = = 1 : 1 : 1, в знаменателе – ПТМСП : *н*-BuLi : *трет*-PeOK = = 1 : 1 : 3.

Для наиболее эффективной металлирующей системы *н*-BuLi–*трет*-PeOK был проведен поиск наилучшего состава суперосновании. При изучении зависимости степени металлирования ПТМСП от времени (табл. 3) с использованием суперосновании *н*-BuLi–*трет*-PeOK, было установлено, что при использовании суперосновании с соотношением 1 : 1 степень замещения, близкая к теоретической, достигается за 90 мин. Также было показано, что при том же соотношении металлирующий агент : полимер степень металлирования возрастает с увеличением доли *трет*-PeOK в суперосновании. Результаты табл. 3 можно объяснить исходя из предположения, что одна единица литийорганического соединения может координировать три единицы калийорганического соединения [51, 52]. Следовательно, для суперосновании с соотношением компонен-

Таблица 4. Влияние металлирования на вязкость ПТМСП и ПВТМС (время металлирования 2 ч, дезактивацию металлосодержащего полимера осуществляли по реакции с водой)

Мольное соотношение полимер : металлирующий агент	Условия металлирования		Характеристическая вязкость [η], дл/г
	растворитель	*T*, °C	
Исходный ПТМСП	–	–	0.45
ПТМСП : *н*-BuLi = 1 : 1	ТГФ	0	0.41
ПТМСП : *втор*-BuLi = 1 : 1	»	0	0.352
ПТМСП : *н*-BuLi : ТМЭДА = 1 : 1 : 1	Гексан	65	0.23
ПТМСП : *втор*-BuLi : ТМЭДА = 1 : 1 : 1	»	65	0.25
ПТМСП : *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 1 : 1	Циклогексан	65	0.38
ПТМСП : *втор*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 1 : 1	»	25	0.43
ПТМСП : *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 2 : 6	»	65	0.23
ПТМСП : *втор*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 2 : 6	»	25	0.31
Исходный ПВТМС	–	–	1.30
ПВТМС : *н*-BuLi : ТМЭДА = 1 : 1 : 1	Гексан	25	1.26
ПВТМС : *втор*-BuLi : ТМЭДА = 1 : 1 : 1	»	25	1.22
ПВТМС : *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 2 : 6	Циклогексан	65	0.87
ПВТМС : *втор*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 2 : 6	»	25	0.92

тов *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 3 вероятно образование сложного комплекса металлированного суперосновании субстрата, в котором происходит стехиометрическое участие алкоксида калия в реакции металлирования.

Поскольку значения степени металлирования ПТМСП и ПВТМС при одинаковых условиях металлирования близки (табл. 2), наилучшими условиями металлирования ПВТМС суперосновании можно считать условия, оптимальные при металлировании ПТМСП.

Для практического использования металлирования в двустадийной химической модификации важно также, чтобы во время модификации не происходило существеннной деградации полимера. В табл. 4 представлены значения характеристической вязкости ПВТМС и ПТМСП до и после металлирования хелатными комплексами бутиллития с ТМЭДА и суперосновании. Видно, что для ПВТМС и ПТМСП изменение вязкости при металлировании и, следовательно, деградация полимера незначительны. При этом подвергнутые металлированию полимеры образуют пленки с механической прочностью, близкой к прочности пленок исходных полимеров.

При получении функциональных полимеров использовали выбранные условия металлирования, а именно, для металлирования ПВТМС хелатные комплексы бутиллития, температуру 25°C, время металлирования 2 ч. ПТМСП оптимально металлируется суперосновании при 65°C; время металлирования 2 ч.

Для получения ПТМСП и ПВТМС с функциональными группами COOH, SO_3H, C_2H_5S и OH были использованы реакции металлированных полимеров с твердой углекислотой, триметилсилилхлорсульфоном, диэтилсульфидом и жидкой окисью этилена.

Результаты функционализации ПТМСП и ПВТМС представлены в табл. 5–8. Для функционализированных полимеров были оценены свойства, важные с точки зрения мембранного применения.

В зависимости от содержания и химического строения функциональных групп полимеры обладают различной растворимостью. ПВТМС, содержащий до 20% карбоксильных групп, растворим в ТГФ и не растворим в других обычных органических растворителях. При более высоком содержании карбоксильных групп полимер полностью теряет растворимость. ПТМСП с содержанием карбоксильных групп до 5% растворим исключительно в ТГФ. Для карбоксилированного ПТМСП потеря растворимости наступает с введением 5% групп COOH. Причина потери растворимости полимеров с карбоксильными груп-

Таблица 5. Синтез ПВТМС и ПТМСП, функционализированных группами COOH (время металлирования 1.5 ч, электрофильный реагент – твердый CO_2, смешанный с ТГФ, время реакции с CO_2 – 6 ч, соотношение CO_2 : полимер = 3 : 1)

Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	Степень функционализации, мол. %	Выход функционализированного полимера, %
ПВТМС, металлирующий агент *втор*-BuLi–ТМЭДА (1 : 1)		
0.023	2	2
0.05	4	4
0.10	8	8
0.20	15	15
0.40	30	30
0.60	40	40
ПТМСП, металлирующий агент *втор*-BuLi–*трет*-PeOK (1 : 1)		
0.05	3	3
0.10	5	5
0.20*	10	10

*Мольное соотношение компонентов металлирующего агента *втор*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 3.

пами заключается, вероятно, в увеличении межмолекулярного взаимодействия макроцепей с введением полярных групп. Это явление сильнее проявляется для ПТМСП, имеющего больший размер термодинамического сегмента (90×10^{-8} см) [53], чем для гибкоцепного ПВТМС (размер термодинамического сегмента 16×10^{-8} см) [54].

По данным РСА, растворимые карбоксилсодержащие ПТМСП и ПВТМС представляют собой аморфные пленкообразующие полимеры; их механические и термические характеристики близки к характеристикам исходных полимеров. В случае ПВТМС при введении карбоксильных групп наблюдается некоторое увеличение эластичности пленки – относительное удлинение при разрыве до определенного момента возрастает с повышением содержания карбоксильных групп в полимере (табл. 9).

Термические свойства функционализированных ПТМСП и ПВТМС близки к таковым для исходных полимеров. Так, начало потери массы карбоксилированного ПВТМС при нагревании на воздухе наблюдается при температуре ~220°C, для исходного ПВТМС – при 240°C [55]. Для ПТМСП, содержащего группы COOH, начало потери массы при нагревании на воздухе происходит при ~260°C, для исходного ПТМСП – при ~290°C. Температура стеклования ПВТМС, по данным ДСК, изменяется со степенью функционализации от 170°C для исходного полимера до 200°C для ПВТМС с 20% карбоксильных групп.

Таблица 6. Синтез ПТМСП и ПВТМС, функционализированных сульфогруппами (время металлирования 2 ч, электрофильный реагент триметилсилилхлорсульфон, время реакции 30 мин, соотношение триметилсилилхлорсульфон : полимер = 3 : 1, мольное соотношение *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 3)

Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	Степень функционализации, моль функциональных групп/осново-моль полимера		Выход функционализированного полимера по привесу, %
	по привесу	по титрованию	
ПВТМС			
0.533	0.32	0.31	81
1	0.52	0.63	69
1.08	0.74	0.80	75
1.87*	0.99	1.02	80
2	1.12	1.30	75
4	2.63	–	87
ПТМСП			
0.20	0.08	0.092	81
0.36**	0.23	0.23	80
0.68	0.43	0.42	80
1.33	0.71	0.75	71
1.35***	0.79	1.08	71
2.94	1.97	2.14	74

* Мольное соотношение *н*-BuLi : *трет*-PeOK = 1 : 2, ** 1 : 4 и *** 1 : 5.

Таблица 7. Синтез ПВТМС, функционализированного группами C_2H_5S (металлирующий агент *втор*-BuLi–ТМЭДА, мольное соотношение *втор*-BuLi : ТМЭДА = = 1 : 1, время металлирования 1.5 ч, электрофильный реагент $(C_2H_5S)_2$ (раствор в гексане), время реакции 2 ч, соотношение $(C_2H_5S)_2$: полимер = 2 : 1)

Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	Степень функционализации, мол. %	Выход функционализированного полимера, %
0.10	4	4
0.15	10	10
0.25	17	17
0.50	36	36

Таблица 8. Синтез ПВТМС, функционализированного группами OH (металлирующий агент *втор*-BuLi–ТМЭДА, мольное соотношение *втор*-BuLi : ТМЭДА = = 1 : 1, время металлирования 1.5 ч, электрофильный реагент жидкая окись этилена (раствор в ТГФ), время реакции 4 ч, соотношение окись этилена : моль полимерсвязанного лития = 2 : 1)

Мольное соотношение металлирующий агент : полимер	Степень функционализации, мол. %	Выход функционализированного полимера, %
0.047	1.5	1.5
0.114	4	4
0.202	9	9
0.266	12	12
0.38	18	18

Таблица 9. Механические свойства пленок карбоксилированного ПВТМС

Содержание групп COOH, %	Относительное удлинение при разрыве ε_p, %	Прочность на разрыв σ_p, МПа
0	3	25
4	5.2	25
8	12.1	24
10	19.5	23
16	16.4	21
30	7.3	15

Для ПВТМС с различным содержанием карбоксильных групп была изучена газопроницаемость (табл. 10). Видно, что введение до 4% карбоксильных групп мало изменяет характеристики проницаемости ПВТМС. С введением 8% и более карбоксильных групп проницаемость по водороду, азоту, метану и этану несколько понижается, однако это понижение невелико. Существенное уменьшение проницаемости карбоксилированного ПВТМС проявляется при содержании групп COOH более 30%. Сохранение высоких значений проницаемости в сочетании с повышенной устойчивостью к органическим растворителям делает карбоксилированный ПВТМС перспективным для разделения смесей, содержащих углеводороды. Влияние специфического взаимодействия карбоксильных групп с полярными соединениями проявляется в том, что проницаемость по парам воды для карбоксилированного ПВТМС (8% групп COOH и выше) существенно возрастает по сравнению с исходным. В сочетании с незначительным изменением проницаемости неполярных газов это приводит к заметному увеличению селективности разделения пар H_2O/N_2, H_2O/H_2 и H_2O/CH_4.

Для ПТМСП влияние групп COOH на газопроницаемость при их содержании 3–5%, при которых еще сохраняется растворимость полимера, не обнаруживается.

ПТМСП и ПВТМС сохраняют пленкообразующие свойства даже при введении значительного количества SO_3H-групп. ПВТМС сохраняет растворимость в ТГФ при содержании до 1 моля сульфогрупп/осново-моль полимера, а ПТМСП – до 2.5 моля сульфогрупп/осново-моль полимера. Введение сульфогрупп в ПТМСП и ПВТМС приводит к появлению протонной проводимости этих полимеров, которая возрастает с увеличением содержания сульфогрупп в полимере. Так, протонная проводимость ПТМСП и ПВТМС, содержащих 1 моль сульфогрупп/осново-моль полимера, составляет 125 мкСм/см (измерено при 50°C и относительной влажности 100%), для полимера со степенью замещения 1.2 моля сульфогрупп/осново-моль полимера – 130 мкСм/см, для полимера со степенью замещения 2.20 моля сульфогрупп/осново-моль полимера – 230 мкСм/см.

Таким образом, разработан двустадийный метод модификации ПВТМС и ПТМСП, основанный на металлировании полимеров высокореакционноспособными агентами на основе литий- и калийорганических соединений различного строения – суперосновaниями и хелатными комплексами алкилов лития. В зависимости от выбранных условий и металлирующих, агентов разработанные методы позволяют осуществлять

Таблица 10. Газопроницаемость карбоксилированного ПВТМС

Содержание групп COOH, мол. %	Газопроницаемость, Баррер					α_{H_2O/H_2}	α_{H_2O/N_2}	α_{H_2O/CH_4}
	P_{H_2}	P_{N_2}	$P_{C_2H_6}$	P_{CH_4}	P_{H_2O}			
0	210	12	8	19	1040	5	87	55
4	200	11	8	18	1300	6.5	118	72
8	200	7	7	14	2900	14.5	414	207
15	122	5	6	8	3960	32	792	495
30	102	4	5	6	–	–	–	–

металлирование полимеров в различные положения и с разным содержанием металла в металлированном полимере. Электрофильным замещением металла в полимере получены ПВТМС и ПТМСП, содержащие группы COOH, SO_3H и OH, присутствие которых может быть использовано для целенаправленного регулирования мембранных свойств ПВТМС и ПТМСП.

Авторы выражают благодарность В.В. Теплякову и Ю.П. Ямпольскому за исследование газопроницаемости полимеров, Г.Н. Бондаренко и А.И. Реброву – за проведение ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akelah A., Moet A.* Functionalized Polymers and their Applications. London: Chapman and Hall, 1990.
2. *Kerres J.A.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
3. *Stone C., Daynard T.S., Hu L.Q., Mah C., Steck A.E.* // J. New Mater. Electrochem. Systems. 2000. V. 3. № 1. P. 43.
4. *Yamabe M., Akiyama K., Akatsuka Y., Kato M.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 4. P. 1035.
5. *Kreuer K.D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.
6. *Adhikari B., De D., Maiti S.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 1. P. 909.
7. *Allcock H.R., Hofmann M.A., Catherine M., Ambler C.M., Lvov S.N., Zhou X.Y., Chalkova E., Weston J.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 201. № 1–2. P. 47.
8. *Cornet N., Beaudoing G., Gebel G.* // Separ. Purif. Tech. 2001. V. 22–23. № 1. P. 681.
9. *Su W.-Y., Wang Y., Min K., Quirk R.P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 5107.
10. *Senthilkumar U., Reddy B.S.R.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 232. № 1–2. P. 73.
11. *Matsuyama H., Teramoto M., Iwai K.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 93. № 3. P. 237.
12. *Kim J.H., Min B.R., Won J., Kim C.K., Kang Y.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. № 4. P. 621.
13. *Kim J.H., Min B.R., Won J., Kang Y.S.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 237. № 1–2. P. 199.
14. *Pinnau I., Toy L.G.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. № 1. P. 39.
15. *Kim J.H., Min B.R., Won J., Kang Y.S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 12. P. 4577.
16. *Jaber A.M.Y., Ali S.A., Yahaya G.O.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 250. № 1–2. P. 85.
17. *Vankelecom I.F.J.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3779.
18. *Bagnell L., Cavell K., Hodges A.M., Mau A.W.-H., Seen A.J.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 85. № 3. P. 291.
19. *Liu Q., Jia P., Chen H.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 159. № 1–2. P. 233.
20. *Song J.* // Catal. Lett. 1991. V. 9. № 5–6. P. 339.
21. *Solovieva A.B., Belkina N.V., Vorobiev A.V.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. № 2. P. 253.
22. *Lee J.K., Song I.K., Lee W.Y.* // Catal. Today. 1995. V. 25. № 1. P. 345.
23. *Lee J.K., Song I.K., Lee W.Y.* // Catal. Lett. 1994. V. 29. № 1. P. 241.
24. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 721.
25. *Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 9. P. 1207.
26. *Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 9. P. 1353.
27. *Петров А.Д., Миронов В.Ф., Чернышев Б.А., Пономаренко В.А.* // Синтезы кремнийорганических мономеров. М.: Наука, 1961. С. 88.
28. *Lochmann L., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1767.

29. *Lochmann L., Wooley K.L., Ivanova P.T., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 7043.

30. *Lochmann L., Fréchet J.M.J., Wooley K.L., Smigol V.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 69. № 1. P. 426.

31. *Lochmann L., Trekoval J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1988. V. 53. № 1. P. 76.

32. *Chalk A.J.* // Polym. Lett. 1968. V. 6. № 1. P. 649.

33. Borg Warner Corp. Brit. Pat. 1,172,477. 1969.

34. *Ямпольская М.А., Охлобыстин О.Ю., Давыдова С.Л., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 771.

35. *Minoura Y., Shina K., Harada H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1968. V. 6. № 3. P. 559.

36. *Evans D.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1974. V. 12. № 1. P. 247.

37. *Tata N., Halasa S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1971. V. 9. № 1. P. 139.

38. *Nagase Y., Sugimoto K., Takamura Y., Matsui K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 1. P. 185.

39. *Nagase Y., Sugimoto K., Takamura Y., Matsui K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. № 7. P. 1227.

40. *Khotimsky 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.

41. *Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотимский В.С.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 10. С. 1118.

42. *Lochmann L., Jakubuv H., Brandsma L.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. № 5. P. 1445.

43. *Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. № 1. P. 56.

44. *Farrale M.S., Frechet M.S.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 24. P. 3877.

45. *Frechet M.S., de Smet M.D., Farrale M.S.* // Polymer. 1979. V. 20. № 6. P. 675.

46. *Чиркова М.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2004.

47. *Тепляков В.В., Евсеенко А.Л., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.

48. *Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* // Завод. лаб. 1980. № 3. С. 256.

49. *Воронцов В., Хотимский В., Дургарьян С., Крапивин А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 5. С. 1147.

50. *Хотимский В.С., Пивоваров П.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. Т. 51. № 12. Р. 2088.

51. *Wilhelm D., Clark T., Schleyer P.v.R., Courtneidge J.L., Davies A.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 361.

52. *Lochmann L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. № 6. P. 1115.

53. *Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40. № 10. С. 1569.

54. *Stennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Plate N.A., Khotimsky V.S., Litvinova E.G.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 3. P. 2073.

55. *Хотимский В.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1967.

Chemical Modification of Poly(vinyltrimethylsilane) and Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Using Highly Reactive Metallating Systems

M. V. Chirkova, P. V. Pivovarov, E. G. Litvinova, and V. S. Khotimskii

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

Abstract—Poly(vinyltrimethylsilane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) are metallated using normal and secondary butyllithium chelate complexes with tetramethylethylenediamine and superbases based on complexes of normal and secondary butyllithium with potassium *tert*-pentoxide as metallating agents. Optimal conditions ensuring metallation of poly(vinyltrimethylsilane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) with a high yield without degradation of macrochains are determined. Poly(vinyltrimethylsilane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) are functionalized via reactions of metallated polymers with CO_2, trimethylsilyl chlorosulfone, diethyl disulfide, and ethylene oxide. COOH, SO_3H, OH, and thioester groups are introduced into poly(vinyltrimethylsilane), and SO_3H and COOH groups are incorporated into poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). Upon introduction of carboxyl groups into poly(vinyltrimethylsilane), its hydrophilicity and permselectivity with respect to H_2O/N_2, H_2O/H_2, and H_2O/CH_4 pairs increase. The introduction of SO_3H groups into poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(vinyltrimethylsilane) leads to the appearance of proton conductivity of these polymers.