

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ 5-ДИФЕНИЛМЕТИЛСИЛИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО НОРБОРНЕНА: СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© Ф. А. Андреянов, А. О. Лунин, Р. Ю. Никифоров, А. Ю. Алентьев, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119071, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: andreyanov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2024 г.
После доработки 25 ноября 2024 г.
Принята к публикации 25 ноября 2024 г.

Изучена аддитивная полимеризация нового производного норборнена, содержащего две фенильные группы при кремниевом заместителе. Найдены условия полимеризации, позволяющие синтезировать высокомолекулярные продукты (M_w более $3 \cdot 10^5$) с выходом 75–90%. Полученные полимеры охарактеризованы спектроскопией ядерного магнитного резонанса, рентгенофазовым анализом, динамомеханическим анализом, термогравиметрическим анализом. Исследованы газотранспортные свойства полимера на основе (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана, полученного путем аддитивной полимеризации. Показано, что данный полимер характеризуется высокой селективностью разделения по паре газов CO_2/CH_4 (18.8).

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; полинорборнены; углекислый газ; газоразделение; мембраны

DOI: 10.31857/S0044461824070041; EDN: DFHFDX

Мембранное газоразделение — эффективный, безопасный, низкоэнергоемкий процесс, который успешно конкурирует с традиционными способами, такими как абсорбционный, криогенный или адсорбционный методы газоразделения. Мембраны для газоразделения применяются в промышленности для отделения паров углеводородов, концентрирования водорода, получения кислорода и азота, очистки промышленных выбросов и природного газа от CO_2 [1].

Активное использование полимерных материалов для мембранного газоразделения способствует поиску и созданию новых полимерных мембран, характеризующихся более эффективными параметрами газоразделения, а также установлению новых взаимосвязей между структурой мономерного звена и свойствами получаемых полимеров с целью развития направленных подходов к получению материалов с требуемыми характеристиками. Важной характеристикой мембраны для применения в промышленности является ее высокая селективность газоразделения. Современные коммерческие мембраны характеризу-

ются в основном высокой проницаемостью и низкой селективностью, что сказывается на эффективности газоразделения [2]. Новый мембранный материал должен проявлять селективность газоразделения значительно выше, чем у существующих коммерческих образцов. Чтобы оценить потенциал для практического применения нового материала, требуется исследовать транспортные свойства для потоков не только чистого газа, но и смесей газов. Однако именно оценка проницаемости индивидуальных газов, а не смесей дает первичную основную информацию о влиянии структурных элементов на газопроницаемость. Кроме того, важным фактором является возможность производства нового материала в больших масштабах для мембранного модуля.

Одним из явных преимуществ использования норборненов для макромолекулярного дизайна полимерных материалов, в том числе для мембранного газоразделения, является широкая возможность их структурной модификации [3]. Варьирование структуры заместителей норборнена, а также полимериза-

ция данных мономеров по различным схемам делают полинорборнены уникальными объектами для макромолекулярного дизайна и упрощают установление взаимосвязей структура–свойство полимеров [4–6]. Определение взаимосвязей структура–свойство на примере полинорборненов позволяет рассматривать их в качестве модельных объектов и в дальнейшем экстраполировать полученные закономерности на другие типы полимеров, для которых модификация структуры не является такой простой задачей. Данный подход упрощает направленное введение различных групп в структуры полимеров для получения материалов с заданными свойствами.

Аддитивные полинорборнены — стеклообразные, жесткоцепные полимеры. Насыщенная и жесткая основная цепь обеспечивает высокую термо- и хемотабильность, а также более рыхлую упаковку полимерных цепей и более высокие температуры стеклования по сравнению с метатезисными изомерами.

Введение в структуру бокового заместителя норборненового мономерного звена фрагмента Si—O—C способствует высокой селективности разделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 , а также высоким значениям проницаемости CO_2 [7–9]. Высокие характеристики проницаемости полимеров, как правило, обусловлены высоким свободным объемом в таких структурах, что часто приводит к более быстрому старению получаемых из данных полимеров мембран [10]. Во многих случаях повышению свободного объема, а также более высоким коэффициентам проницаемости полимера способствует наличие объемных групп в боковых заместителях. Однако такой эффект может не наблюдаться для полимеров, содержащих в своей структуре арильные группы, способные к нековалентному взаимодействию π -орбиталей ароматических колец. Для данных полимеров, как правило, наблюдаются более низкие значения свободного объема, а также более низкие параметры газопроницаемости, сопровождающиеся высокими, а иногда и непропорционально высокими значениями селективности.

Цель работы — синтез и исследование физико-химических свойств аддитивного полинорборнена с дифенилметилсилильными заместителями — потенциального мембранного материала для выделения CO_2 и H_2 из газовых смесей.

Экспериментальная часть

Синтез мономера и аддитивную полимеризацию проводили в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон») с использованием перчаточного бокса LABstar (MBraun).

Ацетат палладия (>95%, Merck, кат. номер 8.18056), тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBAr^{F} , >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCu_3 , >95%, Merck, кат. номер 261971) были использованы без дополнительной очистки. Метилдифенилсилан (>97.0%, absг, кат. номер AB111107) и 5-норборненил-2-метанол (NBCH_2OH , >98%, Merck, кат. номер 24854934) кипятили над CaH_2 (96%, кат. номер UN 1404) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона.

Толуол (ос.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Na (ч.д.а., ООО «Мосреактив») 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») и дейтерохлороформ (CDCl_3 , 99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») кипятили над CaH_2 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над магнием (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance™ DRX400 при 400.1 МГц для спектров ^1H , 100.6 МГц для спектров ^{13}C и 79.5 МГц для спектров ^{29}Si с использованием абсолютного дейтерохлороформа в качестве растворителя. Сигналы в спектрах ^1H относили по остаточным протонам в CDCl_3 (7.24 м. д.), в спектрах ^{13}C — по центральному пику CDCl_3 (77.00 м. д.), в спектрах ^{29}Si — по внутренним настройкам прибора. Молекулярную массу оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II (Agilent) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки: PLgel MiniMIX (фаза: MIXED-B, 250×4.6 мм, 10 мкм, Agilent) (3 шт. последовательно). Растворитель — тетрагидрофуран [для ВЭЖХ (>99.9%), Merck, кат. номер 270385], объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг·мл⁻¹. Калибровку проводили по полистирольным стандартам ($M = 1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^6$, Merck, кат. номера 81402–81416). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^6$. Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler Toledo) с ячейкой DSC-30 при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ был выполнен на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в диапазоне температур 30–1000°C. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Температуру

стеклования по данным динамического механического анализа определяли по положению максимума тангенса угла механических потерь, температурную зависимость которого получали на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments) в режиме периодического растяжения пленки образца при частоте 1 Гц и скорости повышения температуры 5 град·мин⁻¹.

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с капиллярной колонкой (Trajan Scientific and Medical) [капиллярная колонка PDMS DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), 25 м × 0.32 мм, газ-носитель — азот] и пламенно-ионизационным детектором (температура на детекторе 200°C, расход водорода 25 мл·мин⁻¹, расход воздуха 250 мл·мин⁻¹, расход азота 25 мл·мин⁻¹). Параметры колонки: температура термостатирования колонки 40°C, давление газа-носителя 71.519 кПа, поток газа-носителя 2.5 мл·мин⁻¹, скорость газа-носителя 39.7 см·с⁻¹, сбросный расход 30 мл·мин⁻¹. Температура на испарителе 250°C.

Синтез (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (NBCH₂OSiPh₂Me). В колбу последовательно добавляли 5-норборнен-2-илметанол (2.3·10⁻² моль, 1.0 эквивалента), метилдифенилсилан (5.1 г, 2.6·10⁻² моль, 1.1 эквивалента) и каталитические количества В(С₆Ф₅)₃ (1.2·10⁻⁴ моль, 0.005 эквивалента). В колбу помещали магнитную мешалку, закрывали, смесь выдерживали при температуре 65°C в течение 13 ч, затем открывали колбу для уменьшения давления, вызванного выделившимся в ходе реакции водородом. Неочищенный продукт представлял собой вязкую жидкость. Летучие фракции отгоняли от реакционной смеси в вакууме (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Остаток переконденсировали в вакууме (0.04 мм рт. ст.) при температуре 90°C. Выход: 6.7 г (91%).

¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 7.66–7.27 м (10.0H, —С₆H₅), 6.16–5.70 м (2.0H, СН=СН), 3.85–3.73 м (0.2H), 3.61–3.52 м (0.2H), 3.51–3.44 м (0.8H), 3.26–3.18 м (0.8H), 3.00–2.93 м (0.8H), 2.83–2.79 м (0.2H), 2.78–2.72 м (1.0H), 2.40–2.28 уш. с (0.8H), 1.79–1.70 м (0.8H), 1.70–1.64 м (0.2H), 1.44–1.38 м (0.8H), 1.29–1.19 м (1.3H), 1.19–1.13 м (0.2H), 1.08–1.00 м (0.2H), 0.67–0.60 м (3.0H), 0.45–0.35 м (0.8H).

¹³C ЯМР (CDCl₃; м. д.): 137.27, 136.88, 136.80, 136.56, 136.43, 134.51, 134.49, 134.14, 132.56, 129.90, 129.86, 129.71, 127.98, 127.94, 67.90, 66.92, 49.50, 44.87, 43.84, 43.49, 42.35, 41.66, 41.61, 41.57, 29.46, 28.88, —2.86, —2.92.

²⁹Si ЯМР (CDCl₃; м. д.): —4.08.

Масс-спектр, *m/z*: 320 [NBCH₂OSiPh₂Me (C₂₁H₂₄OSi⁺) — молекулярный ион, относительная интенсивность 4%], 305 [NBCH₂OSiPh₂⁺ (C₂₀H₂₁OSi⁺), относительная интенсивность 2%], 199 [OSiHPh₂⁺ (C₁₃H₁₃OSi⁺), относительная интенсивность 22%], 197 (SiMePh₂⁺ (C₁₃H₁₄Si⁺), относительная интенсивность 80%], 137 (OSiHMePh⁺ (C₇H₉OSi⁺), относительная интенсивность 92%), 66 [CPD⁺ (C₅H₆⁺), относительная интенсивность 100%].

Аддитивная полимеризация (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (AP-NBCH₂OSiPh₂Me). Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/Pd, равном 3000/1, и концентрации мономера, равной 0.5 М. Эксперименты при других условиях выполняли аналогично. Полимеризацию проводили в главбоксе, в атмосфере аргона. Раствор каталитической системы готовили в виале непосредственно перед полимеризацией. Для этого растворы Pd(OAc)₂ (1.6·10⁻¹ мл, 2.3·10⁻³ ммоль, 2.00·10⁻² М), NaBArF (8.1·10⁻¹ мл, 1.2·10⁻² ммоль, 2.0·10⁻² М) и РСu₃ (3.3·10⁻¹ мл, 4.7·10⁻³ ммоль, 2.0·10⁻² М) в абсолютном хлороформе смешивали в виале и перемешивали в течение 5 мин. Мономер (NBCH₂OSiPh₂Me, 1.50 г, 4.70 ммоль) и абсолютный хлороформ (0.69 мл) добавляли в виалу. Полимеризацию инициировали путем добавления 0.94 мл раствора каталитической системы в виалу с мономером и последующего перемешивания в течение 5 мин. Реакционную смесь нагревали до 45°C. Нагрев продолжали до прекращения изменения вязкости (в течение 72 ч). Затем реакционную смесь разбавляли абсолютным толуолом (2 мл) и осаждали полимер добавлением смеси к абсолютному метанолу. Образовавшийся полимер промывали несколькими порциями абсолютного метанола и высушивали в вакууме. Затем полимер дважды переосаждали из абсолютного толуола в абсолютный метанол по описанной выше методике и высушивали в вакууме при 80°C до постоянной массы. Выход полимера (AP-NBCH₂OSiPh₂Me): 1.13 г (75%). *M*_w = 6.8·10⁵, *M*_w/*M*_n = 3.1, *T*_g = 283°C.

¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 7.96–6.66 м (10H), 4.60÷—0.47 м (14H).

¹³C ЯМР (CDCl₃; м. д.): 137.17–135.99 м, 134.96–133.67 м, 130.33–129.22 м, 128.36–127.21 м, 69.96–61.89 м, 56.94–30.19 м, —0.51÷—3.79 м.

²⁹Si ЯМР (CDCl₃; м. д.): —3.24÷—4.91 м.

Исследование газопроницаемости аддитивного полинорборнена на основе 5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (AP-NBCH₂OSiPh₂Me). 500 мг полимера растворяли в 10 мл абсолютного толуола, фильтровали и поливали на целлофановую пленку

толщиной 100 мкм (ООО «ЮККА»), натянутую на дно стального цилиндра диаметром 10 см. После испарения растворителя (4 сут) полученную полимерную пленку вакуумировали при комнатной температуре до постоянной массы. Проводили измерение проницаемости газов через пленку. Коэффициенты проницаемости газов определяли на хроматографической установке при 20–22°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм. Использовали следующие газы: He (чистота 99.995%), H₂ (чистота 99.99%), N₂ (чистота 99.99%), O₂ (чистота 99.7%), CO₂ (чистота 99.5%), CH₄ (чистота 99.9%), C₂H₆ (чистота 99.5%), C₃H₈ (чистота 99.8%) и н-C₄H₁₀ (чистота 99.75%) (все ООО «Мониторинг»).

Газотранспортные свойства синтезированного полинорборнена с дифенилметилсилильными группами были исследованы методом Дайнеса–Баррера.

Измерение плотности полученного полимера проводили методом гидростатического взвешивания. Доля свободного объема (FFV) была рассчитана с помощью метода Бонди из данных плотности [11].

Обсуждение результатов

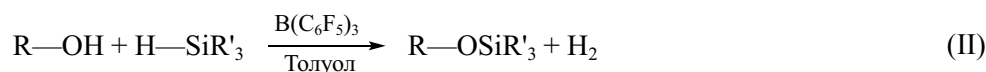
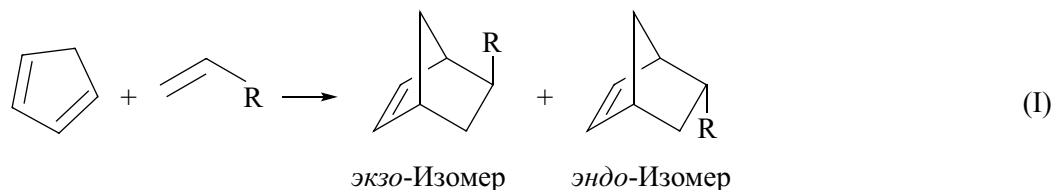
Самым широко используемым методом синтеза производных норборненов является реакция Дильса–Альдера [3]. В ходе реакции происходит сочетание диена (циклопентадиена) с соответствующим диенофильным фрагментом (I). Альтернативным подходом к синтезу замещенных норборненов является модификация норборненов, содержащих подходящую для этого функциональную группу. В литературе представлен способ синтеза производных норборнена, имеющих Si—O—C-фрагменты в боковых заместителях [12]. Данный метод основан на реакции Пирса–Рубинштейна — взаимодействии силанов и спиртов, катализируемом кислотой Льюиса [B(C₆F₅)₃] (II) [13].

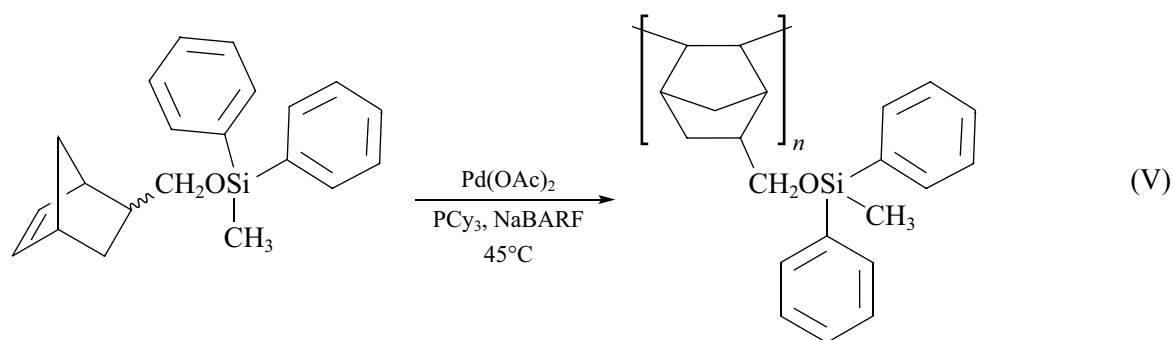
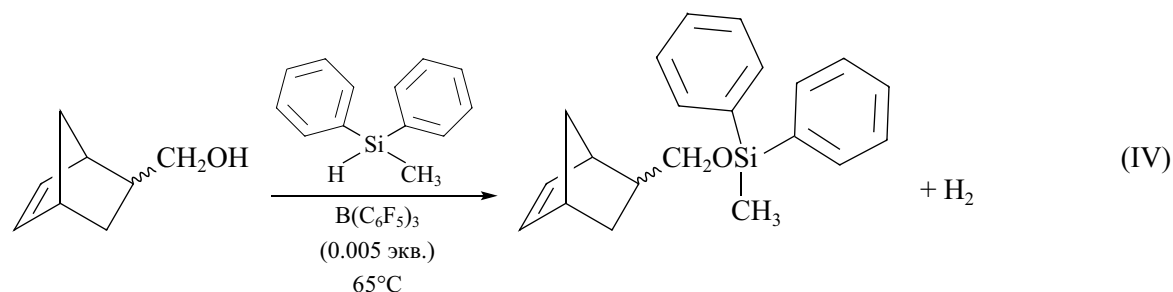
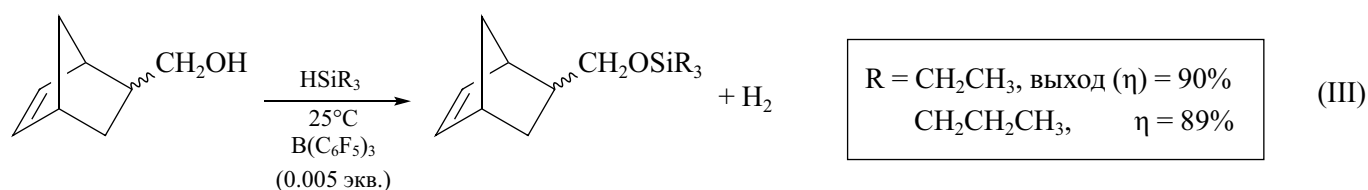
На основе данного литературного подхода к синтезу производных норборнена был получен ряд кремнийсодержащих мономеров модификацией 5-норборнен-2-илметанола (III) [12]. В данной работе показана возможность расширить представленный выше синтетический подход на стерически загруженные сила-

ны, а именно на дифенилметилсилан. В работе [12] реакцию с триалкилсиланами проводили при комнатной температуре. Однако в нашем случае при использовании арилсилана в аналогичных условиях реакция протекала медленнее. Конверсию мономера определяли на основе результатов газохроматографического анализа, она составила 5% за 24 ч. При варьировании условий реакции найдены условия, при которых за 13 ч достигалась полная конверсия исходного 5-норборнен-2-илметанола до соответствующего кремниевого производного. Так, повышением температуры до 65°C удастся уменьшить время прохождения реакции, довести конверсию исходного соединения до 100% и получить целевой (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилан с высоким выходом (91%) (IV). Контроль протекания реакции проводили с помощью газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H до полного исчезновения сигналов исходного производного норборнена.

Дальнейшим этапом работы было вовлечение полученного мономера (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилана в аддитивную полимеризацию. Для аддитивной полимеризации была выбрана каталитическая система, показавшая ранее высокую активность в полимеризации кремнийсодержащих норборненов [14], — ацетат палладия с борорганическим сокатализатором [тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]боратом натрия (NaBARF)] и трициклогексилфосфином (PCy₃) в качестве лиганда в молярном соотношении 1/5/2. Дифенилсодержащий норборнен был активен в аддитивной полимеризации в присутствии трехкомпонентной каталитической системы (V). Данная каталитическая система позволила получить высокомолекулярные соединения с хорошими выходами, несмотря на наличие в заместителе мономера полярных и реакционноспособных Si—O—C-фрагментов, а также объемных фенильных заместителей (табл. 1).

При проведении полимеризации в хлороформе и последующем переосаждении полимера происходило его частичное или полное сшивание. По-видимому, это связано с тем, что образующиеся при хранении хлороформа на свету следовые количества HCl спо-





собствуют кислотному гидролизу Si—O—C-связей с последующим образованием межцепных силоксановых сшивок. Поскольку при использовании хлороформа не удается избежать процесса частичного сшивания полимера, для дальнейшего растворения переосажденного полимера использовали толуол.

Сопоставление полученных данных по синтезу аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) с литературными данными по получению близкого аналога, содержащего вместо дифенилметильного заместителя триметилсилильный, позволяет сделать ряд выводов как по влиянию фенильной группы на активность мономера в реакции аддитивной полимеризации, так и по ряду

физико-химических свойств полимера. Сравним с полученным в работе [12] (5-норборнен-2-метилокси)-триметилсиланом (NBCH₂OSiMe₃), который вовлекли в аддитивную полимеризацию и получили соответствующее производное полинорборнена (табл. 1).

В аддитивной полимеризации фенилсодержащий мономер (NBCH₂OSiPh₂Me) проявляет меньшую активность по сравнению с триметилсилильным аналогом (NBCH₂OSiMe₃) (табл. 1). Структура синтезированного полинорборнена была подтверждена методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ¹H и ¹³C (рис. 1). В спектрах аддитивного полимера отсутствуют сигналы протонов двойной связи (6.5–5.5 м. д. в спектре ¹H ЯМР мономера) и

Таблица 1
Условия аддитивной полимеризации NBCH₂OSiMe₃ и NBCH₂OSiPh₂Me

Мономер (М)	М/кат.	с(М), М	Время реакции, ч	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
NBCH ₂ OSiMe ₃ [12]	2000	1.0	11	90	460	1.7
NBCH ₂ OSiPh ₂ Me	1000	2.0	17	86	350	2.3
	2000	1.0	72	61	—	—
	2000	0.5	72	75	680	3.1

Примечание. «—» — полимеризация приводила к образованию нерастворимого полимера; NBCH₂OSiMe₃ — (5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан, NBCH₂OSiPh₂Me — (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан.

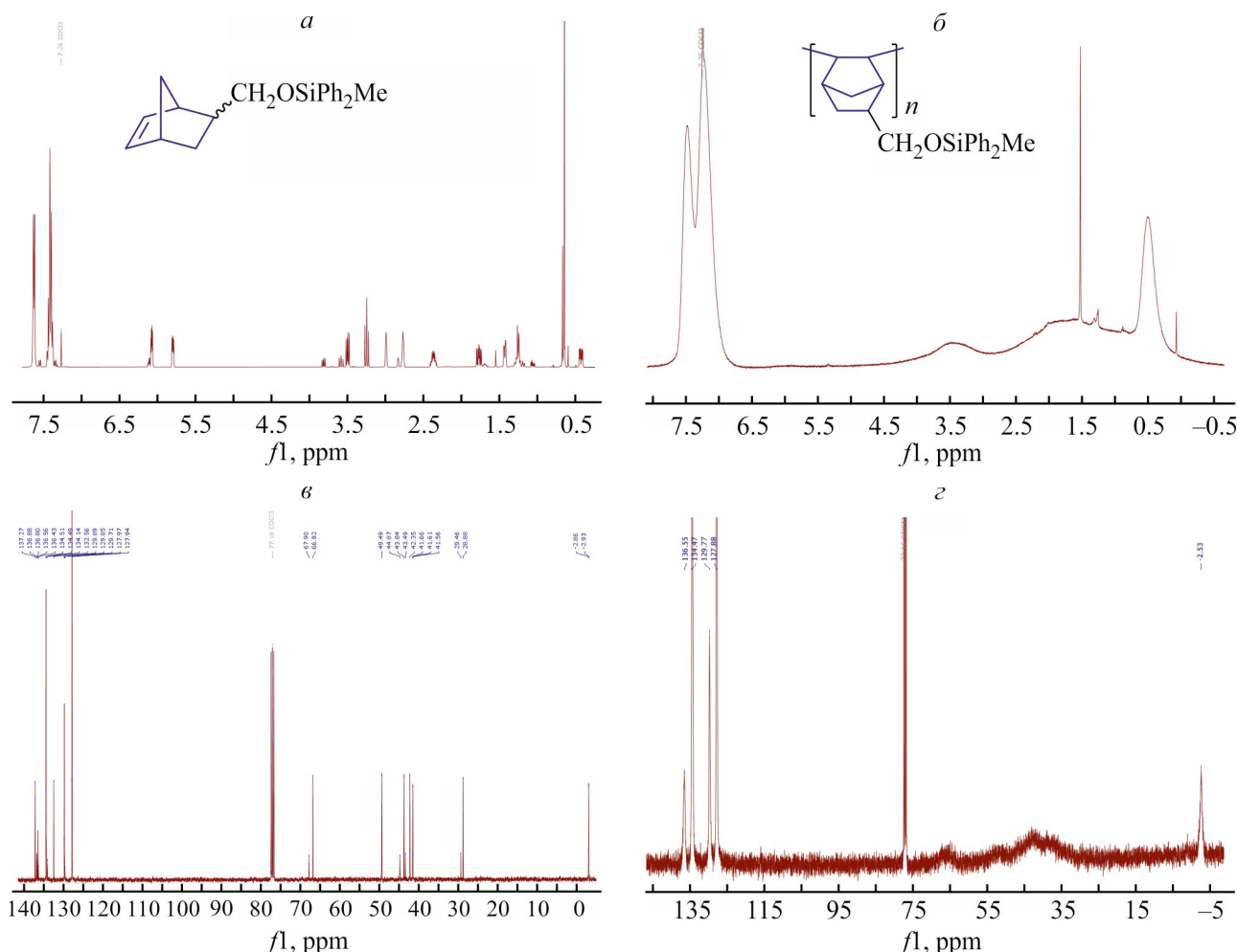


Рис. 1. Спектры ЯМР синтезированного (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (а, в) и его продукта аддитивной полимеризации (б, г) на ядрах ^1H (а, б) и ^{13}C (в, г) (CDCl_3).

присутствуют сигналы ароматических водородов (7.5–6.5 м. д. в спектрах ^1H ЯМР мономера и полимера и 140–125 м. д. для спектров ^{13}C ЯМР).

Термические свойства полученного фенилкремнийсодержащего полимера определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Температуры, соответствующие 5% потери массы полимера, равны 395°C в атмосфере аргона и 330°C в атмосфере воздуха. По результатам ТГА полученного полимера с фенильными группами (рис. 2) можно сделать вывод, что наличие фенильного заместителя улучшает термостабильность полимера по сравнению с триметилсилильным аналогом, для которого значения соответствующих температур были ниже (355°C в атмосфере аргона и 320°C в атмосфере воздуха).

Методом динамического механического анализа (ДМА) была найдена температура стеклования фенилсодержащего полимера, которая составила 250°C . Это свидетельствует о том, что полимер находится

в стеклообразном состоянии при комнатной температуре.

На дифрактограмме полученного аддитивного полинорборнена на основе дифенилсодержащего норборнена (AP-NBCH₂OSiPh₂Me) присутствуют только широкие пики, свидетельствующие о том, что полимер не является кристаллическим (рис. 3). Введение двух фенильных групп приводит к меньшим d-расстояниям по сравнению с триметилсилильным аналогом (табл. 2). Для фенилзамещенного полинорборнена, по-видимому, характерна более компактная упаковка боковых заместителей, что, вероятно, связано с лучшей агрегацией арильных групп в результате нековалентного взаимодействия ароматических колец различных боковых заместителей полимера.

Коэффициенты проницаемости полученного полимера изменяются в ряду газов $P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$. Коэффициенты диффузии увеличивались с уменьшением величины молекулы газа: $D(\text{CH}_4) < D(\text{N}_2) < D(\text{CO}_2) < D(\text{O}_2) <$

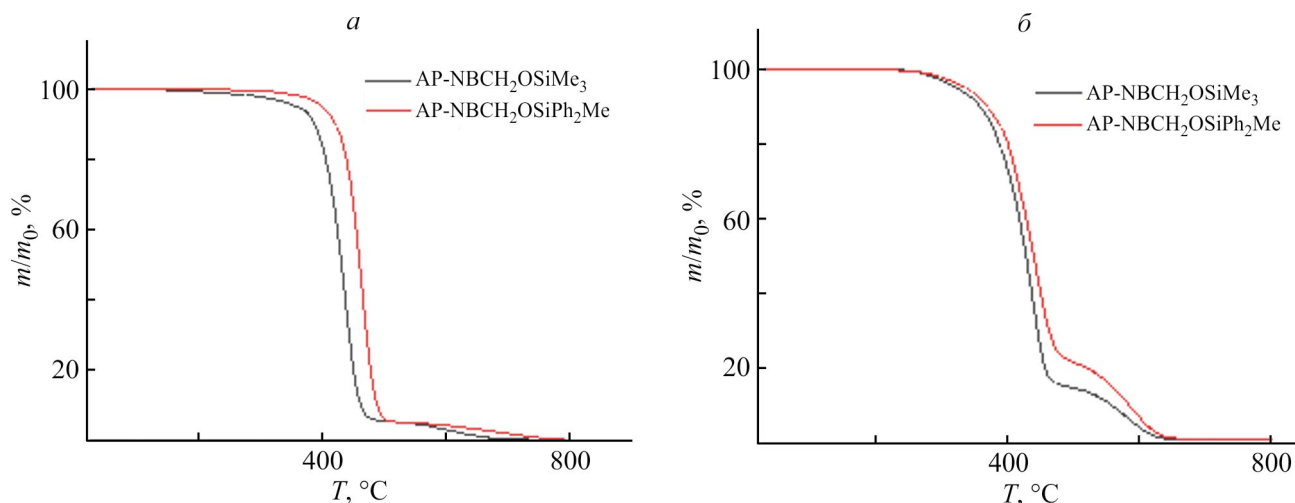


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа аддитивных полимеров на основе кремнийорганических производных NBCH₂OH с метильными [12] и фенильными группами в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б).

AP-NBCH₂OSiMe₃ — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан), AP-NBCH₂OSiPh₂Me — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа для аддитивных полимеров AP-NBCH₂OSiMe₃ [12] и AP-NBCH₂OSiPh₂Me

Полимер	(2θ) ₁ , град	d ₁ , Å	(2θ) ₂ , град	d ₂ , Å	(2θ) ₃ , град	d ₃ , Å
AP-NBCH ₂ OSiMe ₃	6.3	14.0	16.8	5.3	—	—
AP-NBCH ₂ OSiPh ₂ Me	6.1	14.5	13.9	6.4	19.5	4.6

Примечание. $d = \lambda / 2 \sin \theta$; AP-NBCH₂OSiMe₃ — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан), AP-NBCH₂OSiPh₂Me — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан).

$< D(\text{H}_2)$. Коэффициенты растворимости газов (рассчитанные как $S = P/D$) изменялись следующим образом: $S(\text{H}_2) < S(\text{N}_2) < S(\text{O}_2) < S(\text{CH}_4) < S(\text{CO}_2)$.

Сопоставление полученных данных для аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) с газотранспортными свойствами близкого аналогового полимера аддитивного поли((5-норбор-

нен-2-метилокси)триметилсилана) позволяет сделать ряд интересных выводов. При замене двух метильных групп на фенильные заместители при атоме кремния наблюдаются следующие эффекты: заметное уменьшение коэффициентов проницаемости; заметное уменьшение коэффициентов диффузии; увеличение селективности разделения пар газов CO₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄.

Предположительно, данные эффекты связаны с нековалентным взаимодействием ароматических колец, способствующим более плотной упаковке полимерных цепей. Это частично подтверждается значениями плотностей и долей свободного объема (FFV). Фенилсодержащий полимер характеризуется более высоким значением плотности (1.140 г·см⁻³) и меньшим значением FFV (11.6), чем триметилсилильный аналог, для которого плотность составила 0.990 г·см⁻³ и FFV 20.3. Более плотная упаковка снижает коэффициенты диффузии газов и соответственно коэффициенты проницаемости, но наличие Si—O—C-звена, тем не менее, способствует повышенной растворимости CO₂ по сравнению с другими газами (табл. 3).

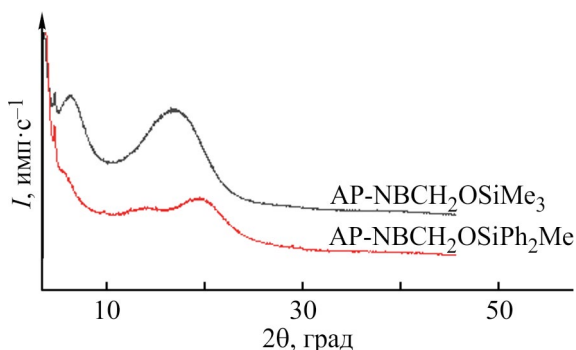
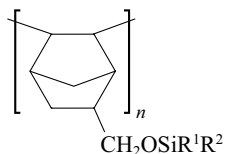


Рис. 3. Дифрактограммы аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилана) (AP-NBCH₂OSiMe₃) [12] и аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилана) (AP-NBCH₂OSiPh₂Me).

Таблица 3

Газотранспортные свойства аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилана) ($R^1R^2 = Me_3$) [12] и аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) ($R^1R^2 = Ph_2Me$)



R^1R^2	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	Литературный источник
Коэффициент проницаемости P , Баррер							
Ph ₂ Me	7.1	8.2	0.19	1.1	6.0	0.32	—
Me ₃	160	248	29	85	500	67	[12]
Коэффициент диффузии $D \cdot 10^8$, см ² ·с ⁻¹							
Ph ₂ Me	—	720	2.6	8.8	3.9	1.0	—
Me ₃	—	1500	64	130	110	39	[12]
Коэффициент растворимости S , 10 ⁻³ см ³ (STP)·см ⁻³ ·см(Hg) ⁻¹							
Ph ₂ Me	—	0.11	0.73	1.2	15	3.2	—
Me ₃	—	1.7	4.5	6.5	45	17	[12]
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /O ₂	
Идеальная селективность газоразделения							
Ph ₂ Me	5.8	32	19	26	1.4	5.5	—
Me ₃	2.9	17	7.5	3.7	0.5	5.9	[12]
Идеальная селективность диффузии α_D							
Ph ₂ Me	3.4	1.5	3.9	720	180	0.4	—
Me ₃	2.0	1.7	2.8	39	14	0.8	[12]
Идеальная селективность растворимости α_S							
Ph ₂ Me	1.6	21	4.7	0.03	0.01	13	—
Me ₃	1.4	10	2.6	0.10	0.04	6.9	[12]

Таким образом, высокое значение идеальной селективности разделения пары газов CO₂/N₂, по всей видимости, связано с повышенной селективностью растворимости (табл. 3).

Выводы

Предложен способ синтеза норборненов с Si—O—C-звеном и объемными арильными группами из коммерчески доступного 5-норборнен-2-метанола с высоким выходом в одну стадию. По данной методике синтезирован (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилан с выходом 91%. Полученный мономер активен в аддитивной полимеризации и был вовлечен в полимеризацию в присутствии Pd-содержащей каталитической системы с образованием высокомолекулярного, растворимого полимера. Аддитивный фенилсодержащий полимер является

аморфным и находится в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Исследования газотранспортных свойств данного полимера показали, что он характеризуется низкими параметрами газопроницаемости и высоким значением селективности разделения для пары газов CO₂/N₂, что позволяет рассматривать данный полимер как перспективный материал для газоразделительных мембран.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Ю. Алентьев — интерпретация полученных данных по газопроницаемости полимера; Ф. А. Андреев — разработка методов синтеза соединений, синтез мономера и полимера, интерпретация физико-химических свойств полимера; М. В. Бермешев — интерпретация физико-химических данных соединений; А. О. Лунин — синтез мономера и полимера; Р. Ю. Никифоров — измерение коэффициентов проницаемости и диффузии полимера.

Информация об авторах

Алентьев Александр Юрьевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8034-9146>
Андреев Федор Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2559-5277>
Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>;
Лу닌 Артём Олегович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-7788-9466>
Никифоров Роман Юрьевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>.

Список литературы

- [1] Han Y., Winston Ho W. S. Recent developments on polymeric membranes for CO₂ capture from flue gas // *J. Polym. Eng.* 2020. V. 26. N 11. P. 2238–2254. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0298>
- [2] Ding Y. Perspective on gas separation membrane materials from process economics point of view // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N. 2. P. 556–568. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05975>
- [3] Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y. Polynorbornenes // *Membrane materials for gas and vapor separation*. Wiley, Chichester, UK 2017. P. 143–221. <https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch6>
- [4] Bermeshev M. V., Chapala P. P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
- [5] Maroon C. R., Townsend J., Gmernicki K. R., Harrigan D. J., Sundell B. J., Lawrence J. A., Mahurin S. M., Vogiatzis K. D., Long B. K. Elimination of CO₂/N₂ Langmuir sorption and promotion of «N₂-phobicity» within high-T_g glassy membranes // *Macromolecules*. 2019. V. 52. N 4. P. 1589–1600. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02497>
- [6] Lawrence J. A., Harrigan D. J., Maroon C. R., Sharber S. A., Long B. K., Sundell B. J. Promoting acid gas separations via strategic alkoxysilyl substitution of vinyl-added poly(norbornene)s // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 616. ID 118569. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118569>
- [7] Gmernicki K. R., Hong E., Maroon C. R., Mahurin S. M., Sokolov A. P., Saito T., Long B. K. Accessing siloxane functionalized polynorbornenes via vinyl-addition polymerization for CO₂ separation membranes // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. N 7. P. 879–883. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00435>
- [8] Gmernicki K. R., Hong E., Maroon C. R., Mahurin S. M., Sokolov A. P., Saito T., Long B. K. Correction to accessing siloxane functionalized polynorbornenes via vinyl-addition polymerization for CO₂ separation membranes // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. N 1. P. 41–41. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00435>
- [9] Wang X., Wilson T. J., Maroon C. R., Laub J. A., Rheingold S. E., Vogiatzis K. D., Long B. K. Vinyl-addition fluoroalkoxysilyl-substituted polynorbornene membranes for CO₂/CH₄ separation // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. V. 4. N 11. P. 7976–7988. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01833>
- [10] Alentiev D. A., Egorova E. S., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Gribov P. S., Nechaev M. S., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. N 40. P. 19393–19408. <https://doi.org/10.1039/C8TA06034G>
- [11] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B. D., Pinnau I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers // *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Wiley, Chichester, UK, 2006. P. 1–47. <https://doi.org/10.1002/047002903X.ch1>
- [12] Andreyanov F. A., Alentiev D. A., Lunin A. O., Borisov I. L., Volkov A. V., Finkelshtein E. S., Ren X.-K., Bermeshev M. V. Polymers from organosilicon derivatives of 5-norbornene-2-methanol for membrane gas separation // *Polymer*. 2022. V. 256. ID 125169. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125169>
- [13] Blackwell J. M., Foster K. L., Beck V. H., Piers W. E. B(C₆F₅)₃-catalyzed silylation of alcohols: A mild, general method for synthesis of silyl ethers // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. N 13. P. 4887–4892. <https://doi.org/10.1021/jo9903003>
- [14] Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Bermesheva E. V., Shantarovich V. P., Bekeshev V. G., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. Stereoselective synthesis and polymerization of exo-5-trimethylsilylnorbornene // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. N 12. P. 1234–1248. <https://doi.org/10.1002/pola.29003>