

ПОЛИМЕРНЫЕ
МЕМБРАНЫ

УДК 547.514.72+542.952.6

СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОАДДУКТА
НА ОСНОВЕ КВАДРИЦИКЛАНА И ПЕРФТОРОКТЕНА-1

© 2019 г. Г. О. Карпов^а, Д. С. Бахтин^а, М. В. Бермешев^{а,б,*}, И. Л. Борисов^а,
Б. А. Булгаков^{а,с}, В. В. Волков^а, Е. Ш. Финкельштейн^а

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

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

* e-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Синтезирован не описанный ранее мономер норборненового типа 3,3,4-трифтор-4-перфторгексил-трициклононен-7 с использованием реакции [2+2+2]-циклоприсоединения. Мономер вовлечен в полимеризационный метатезис с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса первого поколения с образованием аморфного и стеклообразного ненасыщенного полимера. Изучены газотранспортные свойства метатезисного полимера, определены коэффициенты газопроницаемости и диффузии для широкого набора газов (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄), а также рассчитаны коэффициенты растворимости газов в данном полимере.

DOI: 10.1134/S2308113919020025

ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие полимеры представляют особый интерес как потенциальные материалы для мембранного газоразделения. Их свойства существенно отличаются от свойств углеводородных и кремнийуглеводородных аналогов. Например, коэффициенты растворимости газообразных углеводородов в этих полимерах, как правило, намного ниже, чем в углеводородных. В результате может наблюдаться “инверсия” таких параметров, как селективность газоразделения (в частности, для пар газов He/CH₄, C₄H₁₀/CH₄ и т.д.). Наличие фторорганических групп в боковых заместителях в этих полимерах придает им высокую термическую и химическую устойчивость, что позволяет использовать полимеры в средах, содержащих агрессивные компоненты или окислители. Кроме того, данные полимеры не растворяются в обычных органических растворителях, не набухают в компонентах природного и попутного нефтяного газов [1, 2]. Эти преимущества позволяют рассматривать их как перспективные материалы для решения некоторых задач мембранного газоразделения (выделения гелия из природного газа, водорода из промышленных смесей газов (H₂/N₂, H₂/углеводороды и т.д.)). Например, ряд

перфторированных полимеров с диоксалановыми фрагментами, разработанных компанией “DuPont”, оказались высокопроницаемыми полимерами [3]. Недавно было показано, что гомо- и сополимеры на основе гексафторпропилена характеризуются высокой селективностью по паре газов He/CH₄ [4, 5].

Необходимо отметить, что изучение влияния природы и числа боковых фторорганических групп в мономерном звене полимеров на газопроницаемость не носит систематического характера, как правило, в виду невозможности синтеза серии полимеров с закономерно изменяемым строением мономерного звена. Это затрудняет установление корреляций между природой таких заместителей и уровнем газопроницаемости соответствующих материалов. Привлекательными мономерами для решения данной задачи представляются экзо-трициклононены – производные норборнена, в которых заместители удалены от полимеризуемой двойной связи и отсутствуют эндо-заместители. Оба перечисленных фактора способствуют снижению влияния заместителей на активность мономера в полимеризации. Ранее на основе мономеров такого типа нам удалось синтезировать группу полимеров с фторсодержа-

щими заместителями различной природы [6, 7] и исследовать их газотранспортные свойства. Было установлено, что более высокая газопроницаемость может достигаться в рассматриваемом типе полимеров за счет введения нескольких объемных и жестких перфторалкильных заместителей. В настоящей работе мы синтезировали и изучили газотранспортные свойства нового метатезисного политрициклононена с более длинными боковыми фторорганическими заместителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор метатезисной полимеризации комплекс Граббса первого поколения (“Aldrich”) использовали без предварительной очистки. Перфтороктен-1 был закуплен в Закрытом акционерном обществе Научно-производственного объединения “ПиМ-Инвест” (Москва); его использовали без предварительной очистки. Квадрициклан синтезирован по литературной методике [8], сушили над Na и переконденсировали в вакууме. Ингибитором служил 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) фирмы “Aldrich”. Толуол, тетрагидрофуран абсолютировали над натрием и хранили над натриевой проволокой в аргоне. Гексафторбензол (“ПиМ-Инвест”) сушили над CaH₂ и хранили в атмосфере аргона. Для регистрации спектров ЯМР использовали гексафторбензол (“Aldrich”, чистота для ЯМР).

Спектры ЯМР записывали на ЯМР-спектрометрах “Bruker MSL-300” и “Bruker DRX 400”. Для спектров ЯМР ¹H частота регистрации 300.13 МГц, для спектров ЯМР ¹⁹F – 376.5 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам CDCl₃ (7.24 м.д.) и C₆D₆ (7.15 м.д.), в спектрах ЯМР ¹⁹F по пику C₆F₆ (–162.90 м.д.).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на газо-хромато-масс-спектрометре “Finnigan MAT 95 XL” (энергия ионизация 70 эВ, диапазон масс 20–800 а.е.м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс) и хроматографе “HP 6890+” с капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель – гелий (деление потока 1 : 30).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора “Perkin-Elmer TGA-7” при скорости повышения температуры 10 град/мин.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки “на прохождение” (асимметричный, фокусирую-

щий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α-излучение. Сканирование дифракционной картины выполняли в “пошаговом режиме” с шагом Δ2θ = 0.04° и временем накопления τ = 10 с.

ИК-спектры записывали при помощи ИК-микроскопа “HYPERION 2000 Bruker”, сопряженного с фурье-спектрометром IFS-66 v/s, методом отражения с поверхности.

Для изучения газопроницаемости отливали пленки толщиной 50–80 мкм из 2–5%-ных растворов полимеров в C₆F₆. После испарения растворителя пленки вакуумировали 24 ч при комнатной температуре до постоянной массы. Коэффициенты проницаемости и диффузии через мембрану определяли методом Дайнеса–Баррера на прецизионной установке фирмы “Helmholtz-Zentrum Geesthacht”, оборудованной датчиком давления фирмы Varatron с точностью до 10^{–7} атм и подробно описанной в работе [9]. Коэффициент сорбции находили как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии.

Все работы по синтезу мономеров и их полимеризации проводили в атмосфере сухого аргона.

Синтез мономера

В ампулу объемом 100 мл помещали перфтороктен-1 (15.3 г, 38.25 ммоль) и квадрициклан (10.4 г (чистота 98% (2% норборнадиен-2,5)), 110.8 ммоль). Смесь замораживали, вакуумировали, после чего размораживали при перекрытом кране на вакуум. Процедуру дегазации повторяли трижды. Ампулу отпайвали в вакууме и нагревали при 95°C в течение 310 ч. Затем ампулу вскрывали, при атмосферном давлении отгоняли непрореагировавшие реагенты и побочный продукт (норборнадиен-2,5). Целевой мономер перегоняли в вакууме (106–107°C, 8 мм рт.ст.). Выход 89% (16.7 г).

¹H ЯМР (C₆D₆, м.д.): 5.78–5.57 (м, 2H, C(7)H, C(8)H), 3.02–2.68 (м, 2H, C(1)H, C(6)H), 2.47–1.73 (м, 3H, C(2)H, C(5)H, C(9)H₂), 1.30–1.03 (м, 1H, C(9)H₂).

ЯМР ¹³C (C₆D₆, м.д.): 139.27, 138.00, 137.91, 137.32 (с, C(7), C(8)), 121.47–106.32 (м), 94.86–91.56 (м, CF, CF₂, CF₃), 50.51–50.11(м), 44.27–44.16 (м), 43.81–43.40 (м), 43.18–42.89 (м), 42.78–42.50 (м), 39.17–38.84 (м, C(1), C(2), C(5), C(6), C(9)).

ЯМР ¹⁹F (C₆D₆, м.д.): –81.58, –103.02, –103.50, –104.60, –105.08, –118.09, –119.00, –119.48, –120.42, –120.96, –122.37, –122.60, –122.98, –126.61, –170.02, –196.63.

Масс-спектр: 492 M⁺ (5%), 173 (10%, [M–C₆F₁₃]⁺), 66 (100%, C₅H₆⁺).

Метатезисная полимеризация

В реактор Шленка объемом 15 мл помещали 0.2 г мономера (0.406 ммоль), 0.488 мл гексафторбензола и приливали 0.813 мл (0.001 М, 8×10^{-4} ммоль) раствора карбенового комплекса Граббса первого поколения в хлороформе при постоянном перемешивании. После 12 ч перемешивания реакционной массы при комнатной температуре смесь разбавляли 1.0 мл гексафторбензола, затем после 12 ч перемешивания добавляли винилэтиловый эфир (0.02 мл) для деактивации катализатора и ингибитор 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенола) (3–4 мг). Полимер высаживали в гексан, содержащий 0.5 мас. % 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенола). Коагулировавший полимер отфильтровывали, промывали свежим раствором 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенола) в гексане и сушили в вакууме. После этого полимер заново растворяли в гексафторбензоле, содержащем ингибитор окисления, пересаждали гексаном и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы (процедуру повторяли дважды). Выход 79%.

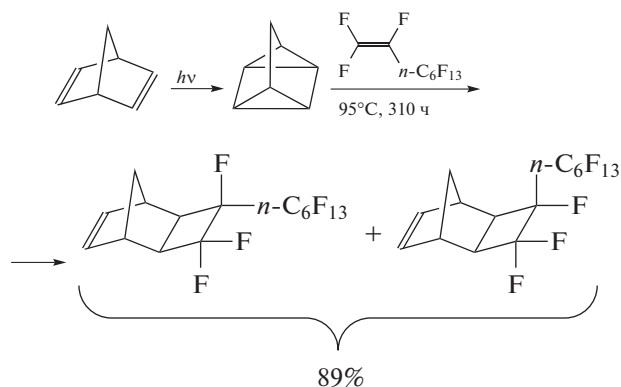
ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, м.д.): 5.71–5.32 (м, 2H, C(7)H, C(8)H), 3.77–2.58 (м, 4H, C(2)H, C(2)H, C(5)H, C(6)H), 2.35–2.10 (м, 1H, C(9)H₂), 1.69–1.45 (м, 1H, C(9)H₂).

ИК (ATR, cm^{-1}): 1363.43, 1234.22, 1197.58, 1143.58, 1099.23, 968.09, 883.24, 745.35, 735.71.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

Целевой мономер – 3,3,4-трифтор-4-перфторгексилтрициклононен-7 – был получен с высоким выходом в результате двустадийного синтеза.



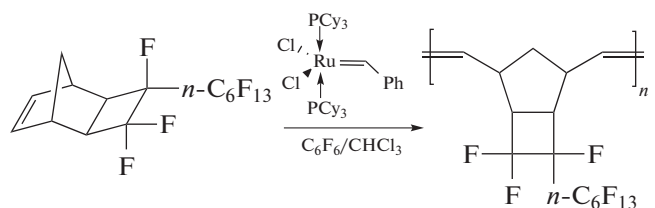
Ключевой стадией в получении этого мономера является реакция [2+2+2]-циклоприсоединения квадрициклана и соответствующего алкена, которая является регио- и стереоселективной и приводит к образованию наиболее реакционно-

способного производного норборнена – экзо-изомера трициклононена-7 [10]. Необходимо отметить, что схема синтеза фторсодержащих трициклононенов намного проще и технологически более привлекательна, чем ранее разработанный подход к получению родственных кремний-замещенных трициклононенов [11, 12]. Так, в случае синтеза трициклононенов с фторсодержащими группами отсутствует трудоемкая стадия исчерпывающего алкилирования или арилирования металлоганическими реагентами, а используемые перфторолефины – коммерчески доступные соединения. Кроме того, выделение и очистка продукта циклоприсоединения перфторалкена к квадрициклану заключаются только в вакуумной разгонке, и нет необходимости в проведении экстракции продукта реакции органическими растворителями, очистки с помощью колоночной хроматографии в отличие от получения кремнийсодержащих трициклононенов.

Целевой мономер был выделен в виде смеси изомеров (согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H : 30% *син*- и 70% *анти*-изомера), а его строение подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{19}F и масс-спектрометрии.

Метатезисная полимеризация

Наличие напряженной эндоциклической (норборненовой) двойной связи в молекуле норборнена обеспечивает высокую реакционную способность мономеров данного типа в реакции метатезиса с раскрытием цикла. В качестве катализатора метатезисной полимеризации в работе был использован комплекс Граббса первого поколения как один из наиболее доступных и активных однокомпонентных катализаторов. Кроме того, применение данного катализатора позволит провести корректное сравнение свойств полимера со свойствами ранее описанных родственных полимеров, синтезированных также в присутствии этого катализатора. Полимеризация осуществлялась в смеси растворителей ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{CHCl}_3$), обеспечивающей хорошую растворимость как полимера (C_6F_6), так и катализатора (CHCl_3). Требуемый полимер был получен с выходом 16–79% в зависимости от условий полимеризаций.



Увеличение мольного соотношения мономер : катализатор от 500 : 1 до 3000 : 1 при сохранении

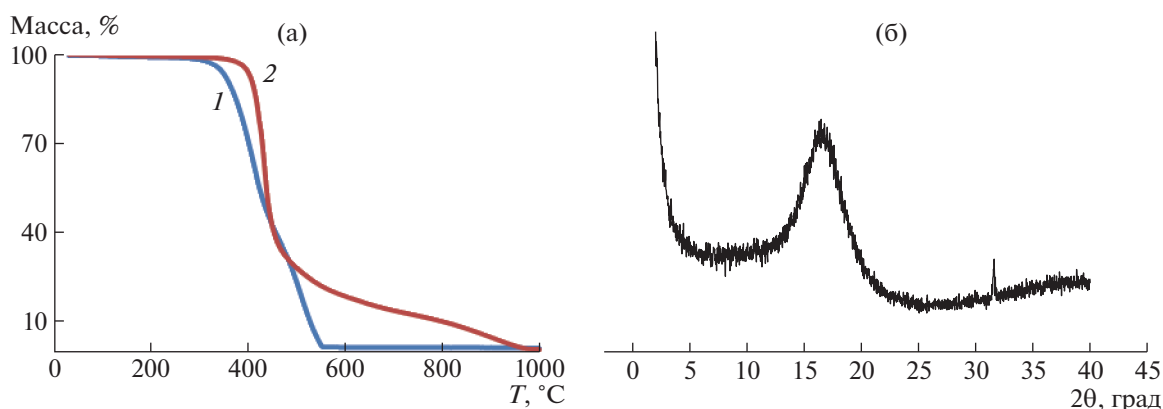


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и дифрактограмма (б) для метатезисного поли(3,3,4-трифтор-4-перфторгексилтрициклонона-7). а: 1 – воздух, 2 – аргон.

постоянной концентрации мономера приводит к заметному снижению выхода полимера с 79 до 16%. Выход полимера на основе данного мономера существенно превышает выход аналогичных полимеров, полученных из трициклононенов с несколькими перфторалкильными заместителями [6, 7]. Это свидетельствует о существенном влиянии стерических препятствий, создаваемых заместителями, на активность фторсодержащего мономера в метатезисной полимеризации. Строение синтезированного политрициклононена было подтверждено методами спектроскопии ЯМР и ИК. С помощью ПМР-спектров по сигналам протонов у аллильных атомов углерода, а также протонов у двойной связи было установлено, что содержание в полимере *цис*-двойных связей составляет 30%.

Синтезированный фторсодержащий политрициклононен является новым стеклообразным полимером ($T_c = 73^\circ\text{C}$). По сравнению с аналогичным метатезисным политрициклононеном, содержа-

щим перфторбутильные боковые заместители ($T_c = 89^\circ\text{C}$ [13]), удлинение перфторалкильного заместителя на две группы CF_2 привело к снижению температуры стеклования. Температура разложения полученного полимера превышает 340°C (на воздухе, рис. 1а). По данным рентгенофазового анализа полученный полимер является аморфным (рис. 1б). Его дифрактограмма представлена одним широким пиком, свидетельствующим об отсутствии кристалличности и наличии определенной упорядоченности в упаковке полимерных цепей. Сравнение дифрактограмм двух метатезисных политрициклононенов, содержащих перфторалкильные заместители различной длины (табл. 1), показывает, что они обладают практически одинаковыми межплоскостными расстояниями.

Полученный метатезисный полимер растворяется в гексафторбензоле и октафтортолуоле, и не растворяется в обычных органических растворителях (табл. 2). Необходимо отметить, что такая устойчивость к органическим растворителям обеспечивается наличием не только одного C_nF_m -заместителя, но и трех атомов фтора в каждом мономерном звене. Например, полимер, содержащий только перфторфенильную группу, растворяется в органических растворителях и не растворяется в перфторароматических соединениях (табл. 2). Такая разница в растворимости связана, с одной стороны, с большим числом фторированных заместителей и большим содержанием фтора в мономерном звене полученного метатезисного полимера, а с другой стороны – с присутствием объемной перфторгексильной группы, что обуславливает более высокое сродство к фторсодержащим растворителям по сравнению с полимером, содержащим единственный перфторфенильный заместитель в боковой цепи. Из растворов в гексафторбензоле синтезированный полимер образует прозрачные бесцветные пленки.

Таблица 1. Данные РФА для фторсодержащих политрициклононенов

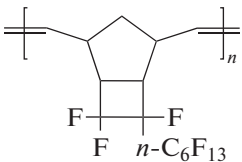
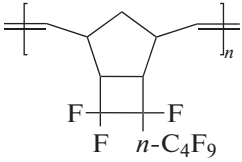
Полимер	2θ , град	d , Å	Литература
	16.8	5.3	Настоящая работа
	16.2	5.5	[13]

Таблица 2. Растворимость метатезисных фторсодержащих политрициклононенов

Полимер	Растворимость полимеров						
	C ₆ F ₆	C ₆ F ₅ CF ₃	CHCl ₃	ТГФ	ДМФА	ДМСО	C ₆ H ₅ CH ₃
 [13]	-	-	+	+	-	-	+
 F n-C ₆ F ₁₃	+	+	-	-	-	-	-

Примечание. Плюс – полимер растворяется, минус – полимер не растворяется.

Исследование газотранспортных свойств

Проницаемость через метатезисный поли(3,3,4-трифтор-4-перфторгексилтрициклононен-7) была исследована для газов He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄. Определенные величины коэффициентов газопроницаемости и диффузии, а также рассчитанные на их основе коэффициенты растворимости и идеальные селективности приведены в табл. 3–5. Для синтезированного полимера наблюдается следующий ряд изменения коэффициентов газопроницаемости $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$. Уменьшение коэффициентов газопроницаемости не полностью коррелирует с соответствующими изменениями кинетических диаметров молекул рассматриваемых газов. Из представленных в табл. 3 данных видно, что метатезисный поли(3,3,4-трифтор-4-перфторгексилтрициклононен-7) является более проницаемым, чем аналогичный полимер, содержащий только четыре атома фтора в мономерном звене, т.е. замещение одного атома фтора в мономерном звене метатезисного политрициклононена на перфторгексильную группу приводит к заметному возрастанию коэффициентов газопроницаемости. Сравнение газопроницаемости нового синтезированного полимера с ранее изученными фторсодержащими полинорборнендикарбоксиимидами позволяет сделать вывод, что изучаемый в настоящей работе полимер обладает газотранспортными характеристиками, сопоставимыми с соответствующими величинами для наиболее проницаемого полинорборнендикарбоксиимида (табл. 3).

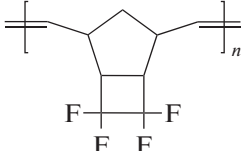
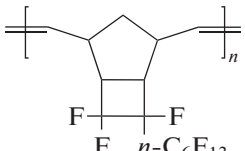
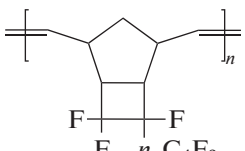
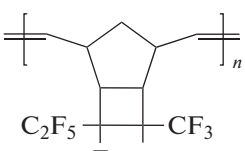
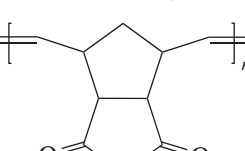
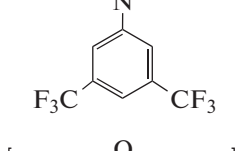
Интересным представлялось оценить влияние длины перфторалкильного заместителя на газопроницаемость полимеров такого типа. Из табл. 3 следует, что увеличение длины бокового заместителя на два фрагмента CF₂ приводит к снижению коэффициентов газопроницаемости. Скорее все-

го, это связано с тем, что с ростом длины бокового заместителя полимерные цепи могут упаковываться плотнее за счет более ярко выраженного эффекта самопластификации.

Анализ полученных значений коэффициентов диффузии и растворимости газов в сравниваемых полимерах позволил установить, что основной причиной снижения коэффициентов газопроницаемости при введении более длинных перфторалкильных заместителей является уменьшение коэффициентов диффузии. В свою очередь для обоих полимеров получены довольно близкие величины коэффициентов растворимости (табл. 4).

Уменьшение коэффициентов диффузии может происходить по нескольким основным причинам. Одна из них обусловлена тем, что при увеличении длины бокового заместителя полимерные цепи становятся менее жесткими. Так, на примере гомологического ряда полиацетиленов [17], в состав заместителя которых входит триметилсилильная группа, было показано, что чем больше расстояние от цепи полимера до триметилсилильной группы, тем ниже температура стеклования, коэффициенты диффузии и проницаемости газов в полимере. В случае более близкого расположения триметилсилильной группы к полимерной цепи плотность упаковки макромолекул в полимере снижается и увеличивается величина свободного объема, что приводит к возрастанию диффузии газов в полимере. Второй фактор, оказывающий существенное влияние на значения коэффициентов диффузии газов, связан с подвижностью полимерных цепей. Чем выше содержание перфторированных фрагментов в цепи полимера, тем выше эта подвижность [18]. Перфторированные группы обладают низкой энергией когезии, благодаря чему взаимодействие между цепями полимера ослабляется, и макромолекулы свободнее могут осуществлять

Таблица 3. Коэффициенты газопроницаемости для фторсодержащих метатезисных полинорборненов

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Проницаемость P , Баррер						Литература
		He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	
	107	29	20	1.1	4.1	16	0.9	[13]
	73	168	92	11	32	105	9	Настоящая работа
	89	280	175	24	57	210	16	[13]
	150	262	203	24	68	277	20	[6]
	168	—	57.4	4.2	13.5	67.3	4.3	[14]
	182	203	—	11.3	39.4	164.6	10.7	[15, 16]

*1 Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3(\text{н.у.}) \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см рт.ст.}$

тепловую подвижность цепей [19]. Методом РСА установлено, что высокая подвижность перфторметильных групп сохраняется даже при температуре -80°C [20]. Соответственно с увеличением размера перфторалкильной боковой группы должен был наблюдаться рост коэффициентов диффузии и газопроницаемости. Противоположный эффект от введения перфторгексильных за-

местителей вместо перфторбутильных свидетельствует о более существенном влиянии самопластификации на упаковку полимерных цепей.

Значения идеальных селективностей разделения пар газов для метатезисного поли(3,3,4-трифтор-4-перфторгексилтрициклононена-7) ниже, чем для менее проницаемых метатезисных фторсодержащих полинорборнендикарбоксиимидов

Таблица 4. Коэффициенты диффузии D и растворимости S для фторсодержащих метатеэических полинорборненов

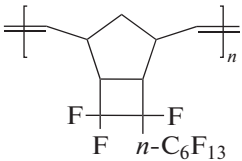
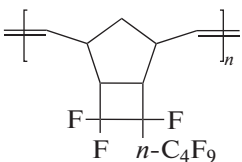
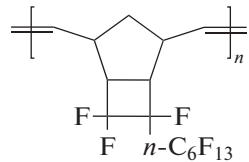
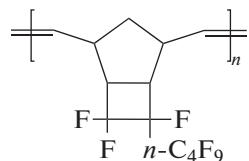
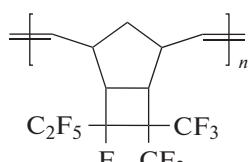
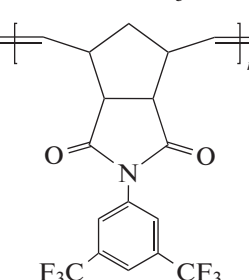
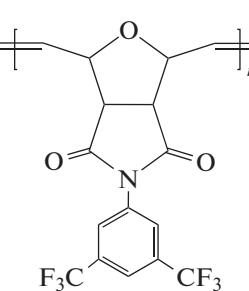
Полимер	$D \times 10^8 \text{ (см}^2\text{/с)}/S \times 10^3, \text{ см}^3 \text{ (н.у.)}/(\text{см}^3 \text{ см рт. ст.})$				Литература
	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	
	37/3.0	71/4.5	35/30	14/6.4	Настоящая работа
	100/2.4	160/3.6	76/28	28/5.7	[13]

Таблица 5. Идеальные селективности газоразделения для фторсодержащих политрициклононенов

Полимер	Селективность $\alpha = P_i/P_j$					Литература
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	
	2.9	9.5	11.8	10.3	18.9	Настоящая работа
	2.4	8.8	13.1	10.9	17.5	[13]
	2.8	11.5	13.9	10.2	13.1	[6]
	3.2	16	15.7	13.3	—	[14]
	3.5	14.6	15.4	—	19	[15, 16]

и близки к соответствующим величинам для более проницаемых метатезисных полимеров, содержащих в боковых заместителях только перфторалкильные группы (табл. 5). Это хорошо согласуется с известной закономерностью: увеличение газопроницаемости приводит к снижению селективности газоразделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован не описанный ранее циклоаддукт на основе квадрициклана и перфтороктена-1, исследована его метатезисная полимеризация. Найдены условия, позволяющие получать растворимые метатезисные полимеры на основе данного мономера и обладающие необходимыми пленкообразующими свойствами для исследования газотранспортных характеристик. Показано, что полученный полимер является аморфным и стеклообразным. Изучены газотранспортные свойства синтезированного политрициклонона, содержащего боковые перфторгексильные заместители: определены коэффициенты проницаемости и диффузии, а также рассчитаны значения коэффициентов растворимости для He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄. Изучено влияние размера бокового перфторалкильного заместителя на газотранспортные свойства метатезисных полинонборненов. Важной особенностью нового полимера как потенциального мембранного материала является его инертность в среде органических субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-10499).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D., Yampolskii Y.P.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 25. P. 8427.
2. *Yampolskii Y.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. № 3. P. 657.
3. *Pinnau I., Toy L.G.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 109. № 1. P. 125.
4. *Belov N.A., Zharov A.A., Shashkin A.V., Shaikh M.Q., Raetzke K., Yampolskii Y.P.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 383. № 1–2. P. 70.
5. *Belov N., Nizhegorodova Y., Zharov A., Konovalova I., Shantarovich V., Yampolskii Y.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 495. P. 431.
6. *Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Tavtorkin A.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* // *Pet. Chem.* 2015. V. 55. № 9. P. 753.
7. *Borisov I.L., Akmalov T.R., Ivanov A.O., Volkov V.V., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V.* // *Mendeleeev Communications*. 2016. V. 26. № 2. P. 124.
8. *Smith C.D.* *Quadricyclane* // *Org. Syn.* 1971. V. 51. P. 133.
9. *Macchione M., Jansen J.C., De Luca G., Tocci E., Longeri M., Drioli E.* // *Polymer*. 2007. V. 48. № 9. P. 2619.
10. *Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Rogan Y.V., Moskvicheva M.V., Filatova M.P., Finkelshtein E.S., Bondarenko G.N.* // *Silicon*. 2015. V. 7. № 2. P. 107.
11. *Bulgakov B.A., Bermeshev M.V., Demchuk D.V., Lakhtin V.G., Kazmin A.G., Finkelshtein E.S.* // *Tetrahedron*. 2012. V. 68. № 9. P. 2166.
12. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Finkelshtein E.S.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 46. P. 6091.
13. *Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.Sh.* // *Polymer*. 2018. V. 153. P. 626.
14. *Vargas J., Santiago A.A., Tlenkopatchev M.A., López-González M., Riande E.* // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 361. № 1–2. P. 78.
15. *Vargas J., Martínez A., Santiago A.A., Tlenkopatchev M.A., Gaviño R., Aguilar-Vega M.* // *J. Fluorine Chem.* 2009. V. 130. № 2. P. 162.
16. *Vargas J., Martínez A., Santiago A.A., Tlenkopatchev M.A., Aguilar-Vega M.* // *Polymer*. 2007. V. 48. № 22. P. 6546.
17. *Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 11. P. 2041.
18. *Li G., Shen Y., Ren Q.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. № 6. P. 2192.
19. *Tan H., Xie X., Li J., Zhong Y., Fu Q.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 5. P. 1495.
20. *Kong S., Borissova A.O., Lesnichin S.B., Hartl M., Daelmen L.L., Eckert J., Antipin M.Yu., Shenderovich I.G.* // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. № 27. P. 8041.