

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:533.15

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ
5-(МЕТОКСИМЕТИЛ)НОРБОРНЕНА:
СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Д. А. Алентьев^{a,b,*}, Д. П. Зарезин^b, М. А. Рудакова^b,
Р. Ю. Никифоров^b, Н. А. Белов^b, М. В. Бермешев^b

^a *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

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

*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

На основе коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола по реакции Вильямсона синтезирован 5-(метоксиметил)норборнен. Изучена его аддитивная полимеризация, найдены условия, при которых с хорошим выходом образуется высокомолекулярный продукт. Исследованы газотранспортные свойства синтезированного аддитивного полинорборнена для широкого набора газов (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄). На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии наличия простой эфирной группы в боковой цепи полинорборненов на их газотранспортные свойства. Показано, что простая эфирная группа способствует снижению уровня газопроницаемости и увеличению селективности разделения газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄.

DOI: 10.31857/S2308113921010010

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых подходов к дизайну материалов для полимерных газоразделительных мембран является важной задачей химии высокомолекулярных соединений. Полимеры на основе производных норборнена – удобные объекты для решения этой задачи, поскольку норборнены обладают богатой химией и способны активно вступать в полимеризацию по трем различным направлениям, позволяя получать большое разнообразие полимерных структур [1]. Одной из наиболее актуальных задач мембранной технологии является разработка высокоэффективных мембран для выделения углекислого газа из промышленных газовых потоков. В последние годы активно развивается подход к созданию полимеров с повышенной селективностью газоразделения CO₂/N₂, основанный на введении в боковую цепь полинорборненов заместителей, содержащих алкоксисилильные и простые эфирные фрагменты [2–7]. Так, аддитивный политрициклононен, содержащий триметоксисилильные группы в боковой цепи, имел селективность газоразделения CO₂/N₂, равную 36, причем данные для этого полимера находились выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона для па-

ры газов CO₂/N₂ [2]. В работе [5] было показано, что введение в триалкоксисилильную группу дополнительных простых эфирных фрагментов способствует увеличению растворимости CO₂ и соответственно, повышению селективности газоразделения CO₂/N₂. Позднее на примере аддитивного полинорборнена, содержащего 2-метоксизокси-группы в боковой цепи, было показано, что фрагменты С–О сами по себе, без наличия кремнийорганических групп, способствуют увеличению проницаемости углекислого газа [7]. Соединения, применяемые в указанных работах как мономеры, сложны в синтезе и требуют наличия дорогостоящих исходных реагентов. В связи с этим разработка более простых подходов к синтезу полимеров, содержащих фрагменты С–О, является актуальной задачей. В настоящей работе с помощью реакции Вильямсона из (5-норборнен-2-ил)метанола был синтезирован 5-(метоксиметил)норборнен [8, 9]. Коммерческая доступность исходного соединения и простота протекания реакции – важные преимущества данного подхода как с точки зрения возможности получения широкого круга мономеров для фундаментальных исследований взаимосвязей структура–свойства, так и с точки зрения потенциальной возможно-

сти применения синтезируемых полимеров. В работе впервые изучена аддитивная полимеризация 5-(метоксиметил)норборнена, исследованы газотранспортные свойства синтезированного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Тетрагидрофуран кипятили над NaOH в течение 4 ч и перегоняли в аргоне, затем дважды по 4 ч кипятили над натрием и перегоняли в аргоне. Хлороформ кипятили 5 ч над CaH₂ и перегоняли в аргоне. (5-Норборнен-2-ил)метанол (85% эндо-изомера, 15% экзо-изомера, "Aldrich") сушили над CaH₂ и перегоняли в аргоне. Метанол, толуол, изопропанол, гидрид натрия, иодистый метил, *тетракис*-[3,5-*бис*-(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF), ацетат палладия, трициклогексилфосфин ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки.

Аддитивную полимеризацию проводили в атмосфере аргона в главбоксе "MBraun".

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре "Avance 600" ("Bruker", США) на рабочих частотах 600 и 150 МГц соответственно для спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. Растворитель CDCl₃. Сигналы в спектрах ЯМР ¹H относили по остаточным протонам в CDCl₃ (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР ¹³C – по центральному пику CDCl₃ (77.00 м.д.).

Молекулярную массу оценивали методом ГПХ на хроматографе высокого давления "Waters", оснащенном рефрактометрическим детектором. Колонка – Microgel mix 1–5 мкм 500 мм × 7.7 мм Chrompack. Растворитель хлороформ, объем пробы 100 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг/мл. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам, $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$.

Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре "TA-4000" ("Mettler Toledo", США) с ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе "TGA/DSC 1" ("Mettler Toledo") в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температур от 30 до 1000°C.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX ("Bruker", США) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Плотность полимера определяли методом гидростатического взвешивания в изопропанолу по методике, описанной в работе [10], а также на

пикнометре "Ultrapur 1200e" (рабочий газ гелий, объем измерительной ячейки 4.5 см³).

Синтез мономера 5-(метоксиметил)норборнена

Трехгорлую круглодонную колбу на 150 мл, снабженную обратным холодильником, заполняли аргоном, используя стандартную методику Шленка. В колбу помещали 1.9 г (48 ммоль, 1.2 экв.) 60%-ной суспензии гидрида натрия в минеральном масле, промывали ее абсолютным тетрагидрофураном (3 раза по 15 мл), приливали 50 мл абсолютного тетрагидрофурана и 5 г (40 ммоль) (5-норборнен-2-ил)метанола. Смесь перемешивали в течение 1 ч при кипячении. Затем к реакционной смеси добавляли 6.9 г (48 ммоль, 1.2 экв.) иодистого метила и кипятили в течение 5–6 ч. После завершения реакции реакционную смесь фильтровали и упаривали в вакууме. Продукт очищали с помощью флэш-хроматографии (элюент хлороформ–гексан в соотношении 5 : 1), затем сушили над натрием и перегоняли в вакууме. Выход 4.5 г (81%).

Аддитивная полимеризация 5-(метоксиметил)норборнена

Пример приведен для аддитивной полимеризации 5-(метоксиметил)норборнена при соотношении мономер/катализатор 1000/1. Другие эксперименты выполняли аналогично.

Все процедуры проводили в главбоксе. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в виале смешивали 1.20 мл (1.20×10^{-2} ммоль) раствора Pd(OAc)₂ в абсолютном хлороформе (1.0×10^{-2} М), 1.32 мл (3.96×10^{-2} ммоль) раствора NaBARF в абсолютном хлороформе (3.0×10^{-2} М) и 0.43 мл (1.82×10^{-2} ммоль) раствора трициклогексилфосфина в абсолютном хлороформе (6.0×10^{-3} М). Смесь перемешивали 5 мин. В виалу объемом 8 мл вводили 0.10 г (7.2×10^{-1} ммоль) 5-(метоксиметил)норборнена. Полимеризацию инициировали добавлением 0.43 мл (7.2×10^{-4} ммоль Pd) каталитической смеси. Смесь перемешивали, затем нагревали при 45°C в течение 20 ч, после чего добавляли 1.5 мл абсолютного хлороформа, снова нагревали при 45°C в течение 20 ч. Образовавшийся вязкий раствор осаждали в метанол. Затем полимер отделяли, промывали 3 раза метанолом и сушили в вакууме. Полученный полимер дважды переосаждали из толуола в метанол и сушили в вакууме при 80–90°C до постоянной массы. Выход 0.084 г (84%). $\rho = 1.06 \text{ г/см}^3$ (определенная методом гидростатического взвешивания) 1.15 г/см^3 (определенная на пикнометре). $M_w = 9.0 \times 10^5$, $D = 5.2$.

ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 3.90–2.86 (м., 5H, CH₃–O; CH₂–O); 2.79–0.35 (м., 9H, C(1–7)–H).

ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 59.20–58.10 (CH₃–O; CH₂–O); 46.00–29.00 (C(1–7)).

Подготовка полимерных пленок и измерение коэффициентов газопроницаемости

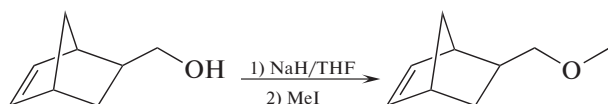
Пленки приготавливали поливом 5%-ного раствора полимера в толуоле в стальной цилиндр с целлофановой пленкой, натянутой на дно. После испарения растворителя пленку выдерживали в вакууме до постоянной массы (остаточное давление при вакуумировании не превышало 1 мм рт. ст.). Толщина пленки 70 мкм.

Коэффициенты проницаемости *P* и диффузии *D* газов He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ определяли на установке “Баротрон” при температуре 22°C по методике, описанной ранее [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

Мономер 5-(метоксиметил)норборнен был синтезирован с помощью реакции Вильямсона между (5-норборнен-2-ил)метилатом натрия, полученным из коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола, и иодистым метилом:



Реакция протекала при нагревании в абсолютном тетрагидрофуране в течение 5–6 ч. Полноту протекания реакции контролировали методом газовой хроматографии. В результате целевой мономер был получен с высоким выходом (81%). Синтезированный мономер представляет собой смесь 85% эндо-изомера и 15% экзо-изомера.

Аддитивная полимеризация

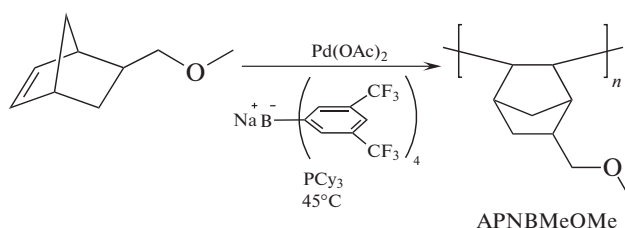
Аддитивную полимеризацию синтезированного мономера осуществляли в присутствии разработанной ранее [12] каталитической системы: Pd(OAc)₂ в качестве прекатализатора, борорганический сокатализатор NaBARF, трициклогексилфосфин в молярном соотношении 1 : 5 : 2. Мономер оказался менее активен в аддитивной полимеризации, чем изученные ранее кремнийзамещенные норборнены [12, 13]: при комнатной температуре достигались только невысокие конверсии мономера. При небольшом нагревании (45°C) полимеризация протекала с образованием вязкого раствора в течение 20 ч. Полное завершение

Таблица 1. Условия аддитивной полимеризации 5-(метоксиметил)норборнена

Соотношение мономер : Pd	Выход, %	<i>M_w</i> × 10 ⁻³	<i>D</i>
500 : 1	94	460	4.4
1000 : 1	84	900	5.2
1500 : 1	62	1300	4.7
3000 : 1	49	1500	4.0

Примечание. Температура реакции 45°C; молярное соотношение Pd(OAc)₂ : NaBARF : PCy₃ = 1 : 5 : 2; начальная концентрация мономера 0.67 моль/л; время реакции 40 ч.

реакции происходило через 40 ч после инициирования:



Далее путем варьирования соотношения мономер : катализатор (табл. 1) были найдены оптимальные условия полимеризации – соотношение мономер : катализатор = 1500 : 1, концентрация мономера 0.67 моль/л, температура 45°C. При более высоких соотношениях мономер : катализатор выход полимера существенно снизился, при более низких получался полимер с невысокой молекулярной массой. Сравнительно большие значения *D* обусловлены бимодальными молекулярно-массовыми распределениями, что, вероятно, связано с образованием двух типов активных центров при активации Pd(OAc)₂. Это требует более глубоких исследований.

Структура синтезированного полимера – аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена) (APNBMeOMe) была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Химические сдвиги и форма сигналов свидетельствуют о том, что при полимеризации образовался насыщенный полимер, содержащий боковые метокси-группы. Также были исследованы термические свойства синтезированного аддитивного полимера. По данным ТГА (рис. 2), синтезированный аддитивный полимер является термически стабильным. Его температура разложения (определяемая как температура 5% потери массы) составляет 390°C в атмосфере аргона и 300°C на воздухе. Термическая стабильность APNBMeOMe превышает термическую стабильность аддитивных полинорборненов с триметилсилильными боковыми группами и соизмерима с термической стабильностью аддитивных поли(5-алкилнорборненов) [14]. APNBMeOMe оказался стеклообразным полиме-

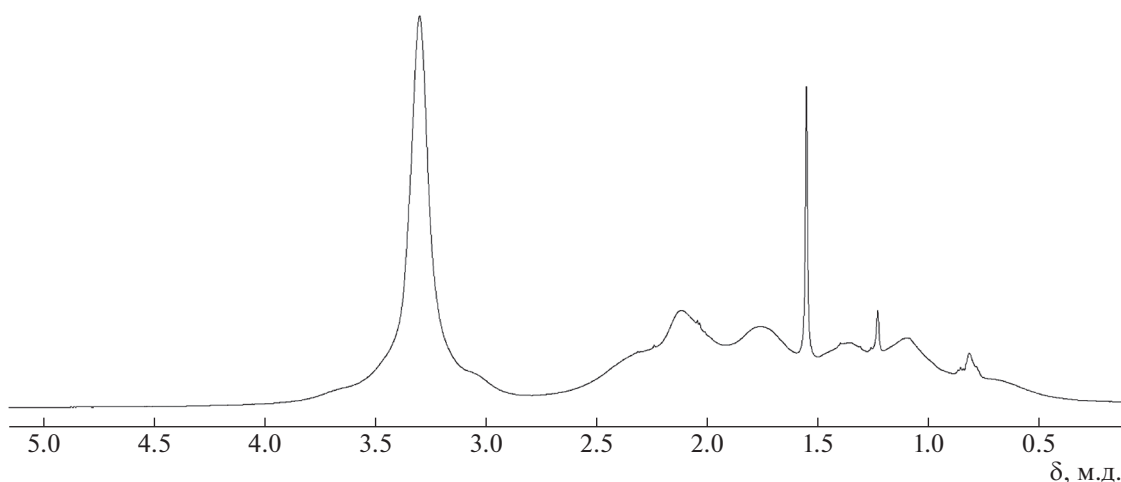


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр APNBNeOMe. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

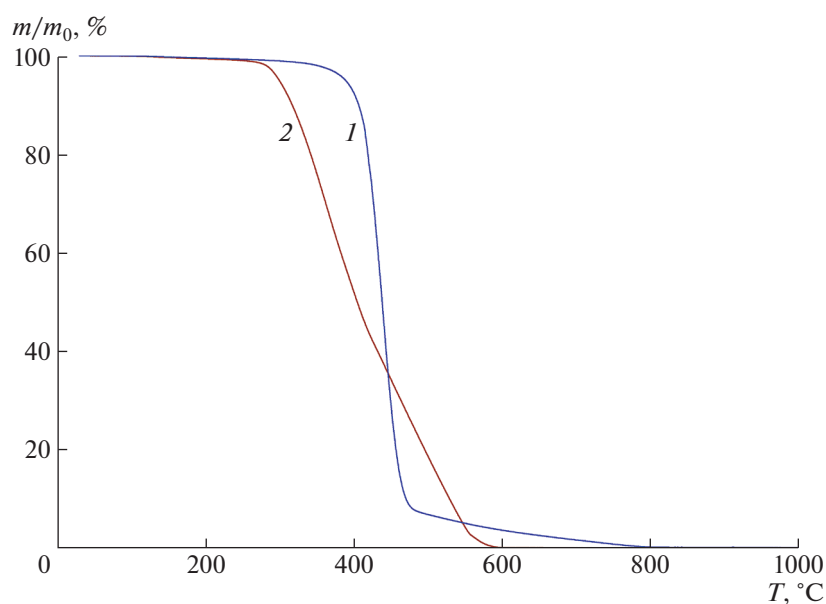


Рис. 2. Кривые ТГА APNBMeOMe в аргоне (1) и на воздухе (2).

ром, а его температура стеклования более 300°C и не наблюдается на ДСК.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный полимер оказался некристаллическим. Его дифрактограмма представлена двумя широкими пиками, характерными для аддитивных полинонборненов (рис. 3): пик при $5^\circ\text{--}12^\circ$, соответствующий расстояниям между цепями либо сегментами, и пик при $17^\circ\text{--}22^\circ$, соответствующий расстояниям между структурными фрагментами в пределах одной цепи. Положения максимумов пиков и отвечающие им расстояния для полимера близки к таковым для аддитивных полинонборненов, содержащих в боковой цепи этильные или эпокси-группы (табл. 2) [15].

Газотранспортные свойства

Для APNBMeOMe были определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 (табл. 3–5). В изученном APNBMeOMe коэффициенты проницаемости легких газов оказались в 4 раза ниже, чем у аддитивного полинонборнена с этильными группами (APNB Et , табл. 3). В то же время они выше соответствующих характеристик для полинонборненов, содержащих родственные по строению и полярности эпокси-группы: в 1–3 раза по сравнению с аддитивным полинонборненом с эпокси-группами в боковой цепи (APNBEO) и в 10–300 раз по сравнению с ранее изученным эпокси-

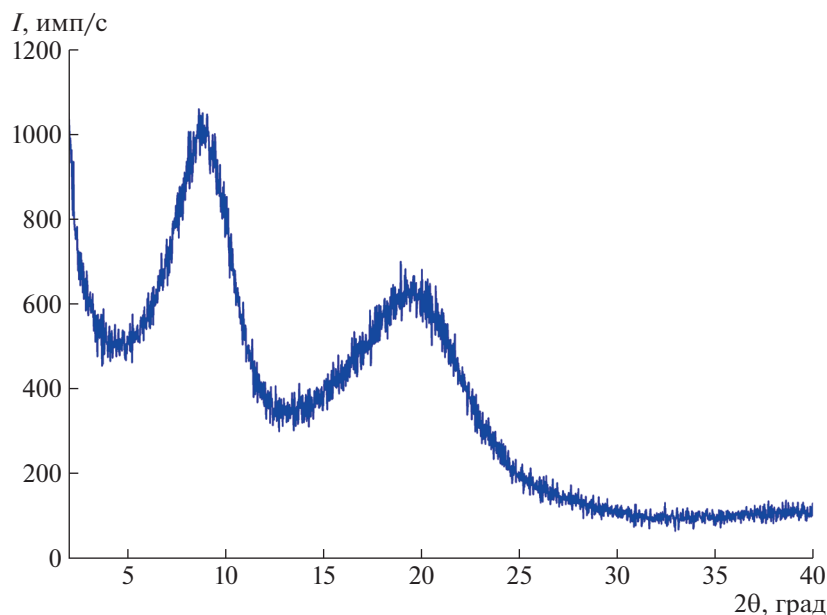


Рис. 3. Диффрактограмма APNBMeOMe.

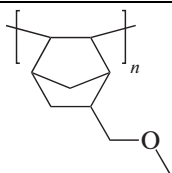
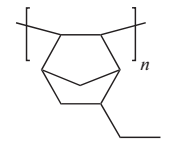
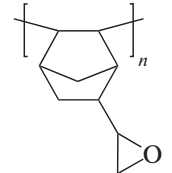
дированным метатезисным полинорборненом (EO-MPNB) [10]. Доля свободного объема в APNBMeOMe, рассчитанная по методу Бонди, составляет 9–16% (в зависимости от метода определения плотности полимера). Необходимо отметить, что в ряду трех аддитивных полимеров (APNBMeOMe, APNBEt, APNBEO) уровень газопроницаемости коррелирует с долей свободного объема. Для синтезированного полимера наблюдается необычное по сравнению с другими полимерами поведение по проницаемости по CO₂. При переходе от этильной группы в боковой цепи аддитивного полинорборнена к метоксиметильной P(CO₂) уменьшается менее значительно (в ~2 раза, в то время как для других газов – в 3–4 раза). Это свидетельствует о том, что наличие в боковой цепи полинорборненов простой эфирной группы благоприятно для транспорта CO₂. Однако из приведенных данных неясно, на какой фактор влияет наличие простой эфирной группы: на коэффициент диффузии или коэффициент растворимости.

Сравнение полученных результатов с ранее опубликованными для незамещенного аддитивного полинорборнена свидетельствуют о том, что введение фрагмента CH₂–O–CH₃ в качестве бокового заместителя приводит к увеличению газопроницаемости. Эффект от введения рассматриваемого фрагмента в полимерную цепь при этом оказался несколько ниже, чем эффект от введения этильной группы (APNBEt).

Снижение уровня газопроницаемости при переходе от полинорборнена с алкильными заместителями к полинорборнену с алкокси-группой

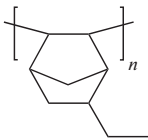
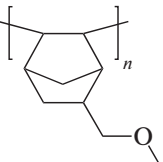
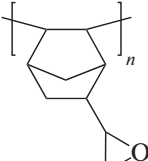
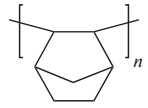
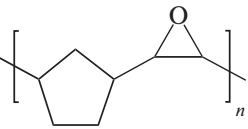
можно объяснить тем, что алкокси-группы являются полярными, что способствует более плотной упаковке макромолекул за счет диполь-дипольных взаимодействий, так же как ранее было обнаружено и для полинорборнена с боковыми эпокси-группами [15]. Из рассмотрения табл. 4 можно сделать вывод, что введение алкокси-группы в боковую цепь APNB приводит к уменьшению коэффициентов диффузии газов (O₂, N₂, CO₂, CH₄) в 1.8–2.5 раза, однако по абсолютному значению они остаются выше коэффициента

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа

Полимер	(2θ) ₁ , °	d ₁ [*] , Å	(2θ) ₂ , °	d ₂ [*] , Å
	8.9	9.9	19.7	4.5
 [16]	8.7	10.1	18.4	4.8
 [16]	8.6	10.2	18.4	4.8

*Расстояние, рассчитанное по уравнению Вульфа–Брэгга: $d = \lambda / 2\sin(\theta)$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Таблица 3. Коэффициенты газопроницаемости APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

Полимер	FFV*, %	P, Баррер					
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 [15] APNBEt	19.0	188	310	72	21	390	37
 APNBMeOMe	9.0**, 16.0***	48	80	20	6	180	12
 [15] APNBEO	9.0	45	67	7.6	3.8	119	7.1
 [17] APNB	15.0	29	42	6.9	1.5	34	2.6
 [10] EO-MPNB	15.5	4.5	4.1	0.21	0.031	1.1	0.042

Примечание. 1 Баррер = 10^{-10} см³(н. у.) см см⁻² с⁻¹ см рт.ст.⁻¹

* Доля свободного объема, рассчитанная методом Бонди [18] из плотности и ван-дер-ваальсова объема мономерного звена, рассчитанного методом Аскадского [19].

** Для расчета FFV использовали плотность, определенную на пикнометре и *** методом гидростатического взвешивания.

диффузии D газов для APNBEO и для EO-MPNB. Это указывает на то, что алкокси-группы, обладающие большими вращательными степенями свободы, благоприятствуют диффузии газов в большей степени, чем жесткие эпокси-группы.

Коэффициенты растворимости газов (O₂, N₂, CH₄) подчиняются тем же тенденциям, что и коэффициенты диффузии, и возрастают в ряду APNBEO–APNBMeOMe–APNBEt. Напротив, коэффициент растворимости углекислого газа в этом же ряду убывает. Следовательно, наличие кислородсодержащих групп (простых эфирных либо эпоксидных) действительно способствует повышенной растворимости CO₂ в полимере, и именно этим фактором, а не диффузией, обусловлено особое поведение проницаемости CO₂.

Еще одним доказательством данного факта являются высокие значения селективности растворимости ($S(\text{CO}_2)/S(\text{N}_2)$) для полинорборненов с кислородсодержащими группами, которые изменяются в ряду APNBEt < APNBMeOMe < EO-MPNB < APNBEO (табл. 6). Возможной причиной такого эффекта могут быть специфические взаимодействия молекулы CO₂ и заместителей, содержащих фрагменты C–O.

Для синтезированного полимера идеальные селективности газоразделения по парам газов, содержащим CO₂ (CO₂/N₂, CO₂/CH₄), оказались выше, чем для аддитивного полимера с этильными заместителями (APNBEt) и соизмеримы с указанными параметрами для полимера с эпоксидными группами (APNBEO, табл. 7). Это обуслов-

Таблица 4. Коэффициенты диффузии газов для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

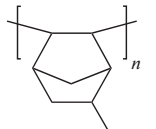
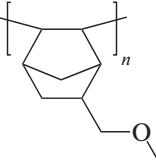
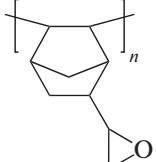
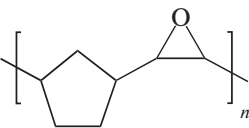
Полимер	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 [15]	59	23	45	10
	30	13	18	5.3
 [15]	18	11	9.1	3.0
 [10]	2.1	0.31	0.35	0.13

Таблица 5. Коэффициенты растворимости газов для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

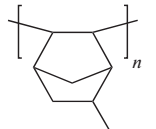
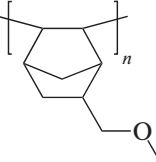
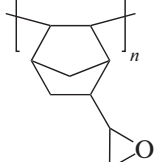
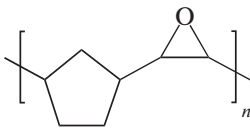
Полимер	$S, \text{см}^3 (\text{н.у.}) \text{см}^{-3} \text{атм}^{-1}$			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 [15]	0.91	0.69	5.8	2.8
	0.50	0.36	7.5	1.8
 [15]	0.32	0.27	9.9	1.8
 [10]	0.076	0.076	2.36	0.24

Таблица 6. Селективности диффузии и растворимости для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

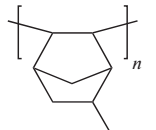
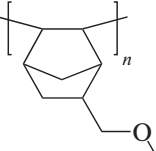
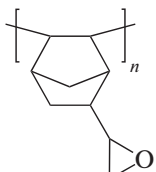
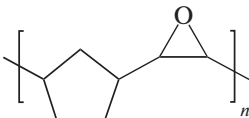
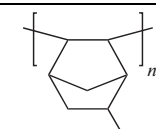
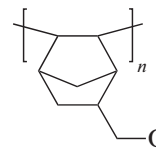
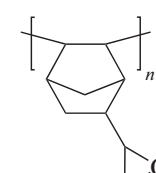
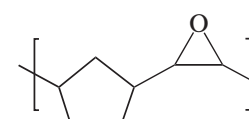
Полимер	D_i/D_j			S_i/S_j		
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
 [15]	2.6	2.0	4.5	1.3	8.4	2.1
	2.3	1.4	3.4	1.4	21	4.2
 [15]	1.6	0.8	3.0	1.2	37.1	5.4
 [10]	6.8	1.1	2.7	1.0	31.0	9.8

Таблица 7. Идеальные селективности газоразделения для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

Полимер	Идеальная селективность газоразделения				
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
 [15]	3.4	16.2	9.2	14.8	8.4
	3.3	30	15	13	6.7
 [15]	2.0	31.3	16.8	17.6	9.4
 [10]	6.8	35	26	132	98

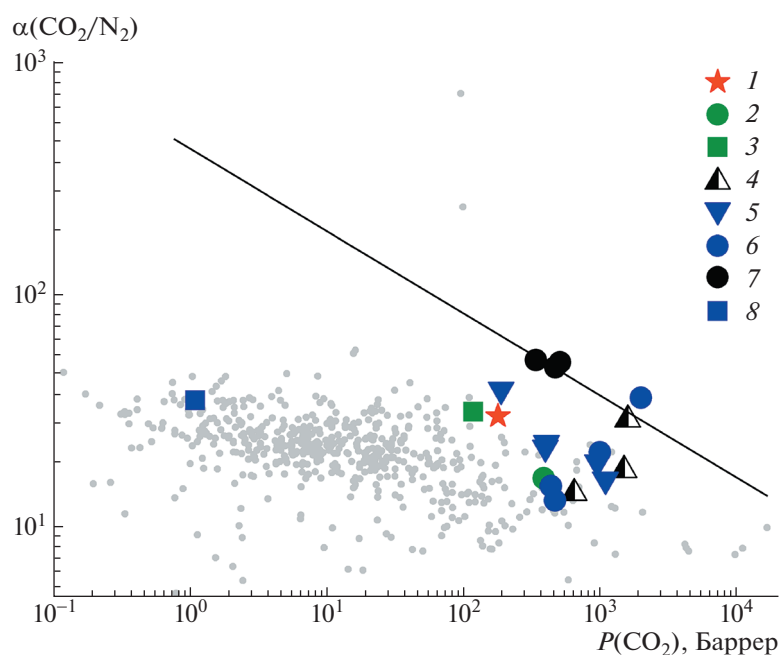


Рис. 4. Зависимость идеальной селективности проницаемости от коэффициента проницаемости газа в логарифмических координатах (диаграмма Робсона) для пары газов CO_2/N_2 для полинорборненов разного строения: 1 – APNBMeOMe, 2 – APNBEt [15], 3 – APNBEO [15], 4 – аддитивные поли(триалкилоксисилилнорборнены) ($\text{APNBSi}(\text{OAlk})_3$ [6]), 5, 6 – метатезисный и аддитивный поли(триалкоксисилилтрициклононены) ($\text{MPTCNSi}(\text{OAlk})_3$ и $\text{APTCNSi}(\text{OAlk})_3$ соответственно [2]), 7 – модифицированный поли(норборнендикарбоксимид) [20], 8 – эпокси-дированный метатезисный полинорборнен EO-MPNB [10],

лено особым поведением проницаемости по CO_2 . По другим парам газов идеальные селективности для APNBMeOMe оказались близки к селективностям для APNBEt.

На зависимости идеальной селективности проницаемости $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ от коэффициента проницаемости углекислого газа (диаграмма Робсона, рис. 4) данные для исследуемого APNBMeOMe находятся в выгодном положении по сравнению с ранее изученными эпокси-дированным метатезисным полинорборненом, аддитивным полинорборненом с эпокси-группами и сравнимы по сочетанию селективности и проницаемости с полинорборненами с триалкоксисилильными группами [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена) предложен простой подход к дизайну и синтезу замещенных полинорборненов для газоразделительных мембран, основанный на реакции Вильямсона коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола с алкилгалогенидами и последующей аддитивной полимеризации полученного мономера в

присутствии каталитической системы на основе Pd. Найдены условия аддитивной полимеризации, при которых с высоким выходом образуются высокомолекулярные продукты. Синтезированный полимер является некристаллическим, стеклообразным и обладает высокой термической стабильностью. Исследованы газотранспортные свойства аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена). Показано, что введение в боковую цепь полинорборненов простой эфирной группы способствует снижению уровня газопроницаемости, но при этом значения селективности газоразделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 значительно возрастают. Эта закономерность в дальнейшем может быть применена для создания высокоселективных мембран для выделения CO_2 из промышленных газовых потоков.

Обобщение и сравнение полученных данных с результатами для эпокси-дированных полимеров было проведено Р.Ю. Никифоровым и Н.А. Беловым в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 19-33-60035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P.* // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein. Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
2. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 19393.
3. *Belov N., Nikiforov R., Starannikova L., Gmernicki K.R., Maroon C.R., Long B.K., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 93. P. 602.
4. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. P. 879.
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.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 1589.
6. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117532.
7. *Higgins M.A., Maroon C.R., Townsend J., Wang X., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Polym. Sci. 2020.
8. *Haigh D.M., Kenwright A.M., Khosravi E.* // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 7217.
9. *Ho Kim S., Worsley M.A., Valdez C.A., Shin S.J., Dawedeit C., Braun T., Baumann T.F., Letts S.A., Kucheyev S.O., Wu K.J.J., Biener J., Saicher, Jr. J.H., Hamza A.V.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 8672.
10. *Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
11. *Alent'iev D.A., Dzhaparidze D.M., Chapala P.P., Bermeshev M.V., Belov N.A., Nikiforov, R. Yu., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 612.
12. *Alent'iev D.A., Dzhaparidze D.M., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 6. P. 812.
13. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. P. 1234.
14. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Bermeshev M.V.* // Macromol. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 1800323.
15. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 149. P. 104513.
16. *Wozniak A.I., Borisov I.L., Bermesheva E.V., Zarezin D.P., Volkov A.V., Finkel'shtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 218.
17. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Yu.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 7022.
18. *Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I.* // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 1.
19. *Askadskii A.A.* // Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ. Ltd., 2003. P. 16.
20. *Kim D., Hossain I., Kim Y., Choi O., Kim T.-H.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1674.