

УДК 541.64:533.73

СИНТЕЗ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА

© 1993 г. Е. Ш. Финкельштейн, Н. Б. Беспалова, Е. Б. Портных, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, С. М. Шишацкий, Ю. П. Ямпольский, Н. А. Платэ, Н. Э. Калюжный

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

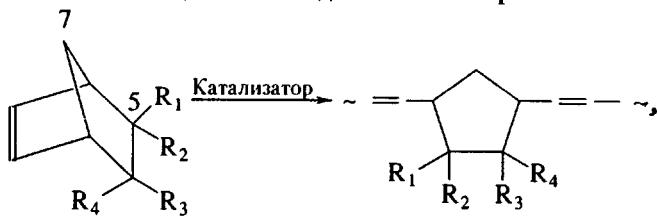
Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Методом метатезисной полимеризации синтезирован ряд высокомолекулярных полимеров норборнена с хлор- и фторсодержащими и углеводородными боковыми группами, связанными с пятичленным циклом, входящим в основную цепь. Измерения газопроницаемости пленок, полученных из этих полимеров, показали, что введение Cl, CH₂Cl, а также спирациклогропильного заместителя приводит к заметному понижению проницаемости. Напротив, два синтезированных фторированных полинорборнена, содержащих группы CF₃ и OCF(CF₃)₂, обнаруживают весьма высокие коэффициенты проницаемости для ряда газов (H₂, O₂, CO₂), что в сочетании с приемлемыми факторами разделения и нерастворимостью этих полимеров в углеводородных растворителях делает их потенциально привлекательными новыми материалами газоразделительных мембран.

Реакция [4 + 2]-циклоприсоединения олефинов к цикlopентадиену или к его производным может служить удобным источником производных норборнена, полимеризация которых дает продукты, имеющие циклонинейную основную цепь и заместители заданного строения в определенных точках макроцепи.

Недавно были опубликованы данные, свидетельствующие об интересных транспортных свойствах производных полинорборнена (ПНБ) или полицикlopентиленвиниленов, синтезированных по реакции полимеризационного метатезиса, – возможных потенциальных материалов газоразделительных мембран [1 - 4].

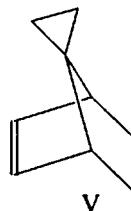
В настоящей работе мы сообщаем об успешной полимеризации ряда функциональных производных норборнена, имеющих заместители в положениях 5, 6, 7, и о результатах изучения газоразделительных характеристик соответствующих полинорборненов. В качестве катализитических систем полимеризационного метатезиса были использованы W-, Ru- и Re-содержащие соединения в комбинации с различными сокатализаторами. Во всех случаях, судя по данным ИК-спектроскопии и ЯМР, была реализована метатезисная схема полимеризации, приводящая к макромолекулам, имеющим двойную связь и пятичленный цикл в каждом элементарном звене:



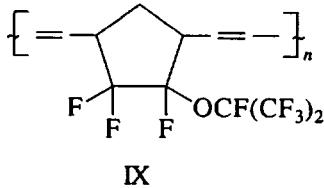
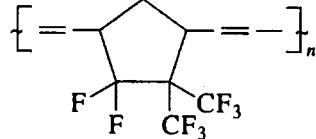
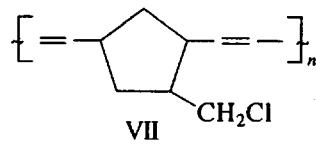
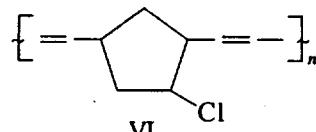
где R₁ = R₂ = H; R₃ = H; R₄ = Cl (I), R₁ = R₂ = H;

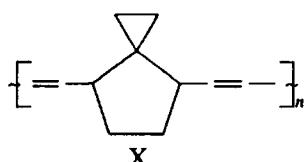
R₃ = H; R₄ = CH₂Cl (II), R₁ = R₂ = F; R₃ = R₄ = CF₃ (III) и R₁ = R₂ = F; R₃ = F; R₄ = OCF(CF₃)₂ (IV).

Исследовалась также полимеризация мономера



В работе описаны транспортные свойства соответствующих полимеров.





В табл. 1 приведены условия типичных опытов полимеризации мономеров I - V и некоторые характеристики соответствующих полинорборненов или полициклопентиленвиниленов VI - X.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки отливали из растворов в хороших для каждого полимера растворителях (толуол для ПНБ, VI, VII и X и МЭК для VIII и IX) на поверхности целлофана и освобождали от следов растворителей в вакуумном шкафу в течение двух недель. Измерения коэффициентов проницаемости P проводили с использованием масс-спектрометрического метода [5] при температуре около 22°C, давлении над пленкой 6.65 - 79.8 кПа и под пленкой около 1.33 Па. Поскольку при таких давлениях коэффициенты проницаемости не зависят от давления, определение коэффициентов диффузии D может быть проведено по методу Дэйнса-Баррера. Коэффициенты растворимости S оценивали по формуле $S = P/D$.

Некоторые физические характеристики полимеров норборнена приведены в табл. 2, а именно плотность ρ , ван-дер-ваальсов объем V_w , оцененный по методу Бонди, а также свободный объем V_f ,

оцененный по формуле $V_f = V_{sp} - V_w$, где $V_{sp} = 1/\rho$ – удельный объем.

Коэффициенты проницаемости изученных полимеров представлены в табл. 3. При анализе данных этой таблицы и исследовании влияния природы заместителя на свойства переноса мы будем исходить из предположения, что замещение не влияет на структуру основной цепи, т.е. рассматривать как точку отсчета незамещенный ПНБ, что, как было уже отмечено, согласуется со спектральными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 3, введение хлорсодержащих заместителей приводит к снижению газопроницаемости по отношению ко всем газам. Можно предположить, что, как и в других системах [6], введение хлорсодержащих групп в качестве заместителей углеводородной цепи способствует росту диполь-дипольных межцепочных взаимодействий и вследствие этого снижению проницаемости. Существенно более резкое изменение проницаемости наблюдается для хлорметилированного производного полинорборнена VII. Можно было бы предполагать, что наличие метиленовой группы благоприятствует сближению диполей и тем самым приводит к более плотной упаковке цепей в полимере VII по сравнению с полимером VI. В действительности картина несколько сложнее: как видно из табл. 2, переход от хлорированного полимера VI к хлорметилированному VII сопровождается снижением плотности и некоторым увеличением свободного объ-

Таблица 1. Условия и показатели полимеризации замещенных норборненов

Мономер	Катализатор*	Сокатализатор*	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход, мол. %	Полимер	$[\eta]$, дл/г
I	WCl_6 (0.1)	$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Si}$ (0.1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20	4	65	VI	0.25
II	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.5)	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	60	11	41	VII	3.6
	WCl_6 (0.2)	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20	1.0	100		0.79
III	WCl_6 (0.1)		C_6H_6	60	2.5	75	VIII	2.3
	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.0)	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40	6.0	43		1.7
IV	WCl_6 (0.1)		C_6H_6	60	7.0	68	IX	2.0
V	$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.2)	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (0.24)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	45	7	15	X	0.2
	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.5)	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60	20	100		0.6
	WCl_6 (0.2)	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20	0.3	100		4.0

* В скобках указано количество катализатора или сокатализатора, мол. % от мономера.

ема. По-видимому, здесь проявляется тот же эффект, который был отмечен ранее для замещенных поликарбонатов [7]: корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости со свободным объемом выполняются хуже для полимеров, содержащих тяжелые (например, галогенсодержащие) и полярные заместители. Возможно, это действительно связано с некоторым непостоянством групповых вкладов, искажающим результаты подсчета ван-дер-ваальсовых объемов полимеров, для которых под действием значительных локальных дипольных моментов длины связей и ван-дер-ваальсовые объемы атомов могут быть несколько иными, чем в неполярных молекулах. Можно отметить, что влияние этого эффекта должно быть особенно сильным для полимеров с меньшим свободным объемом, который вычисляется как разность больших чисел, а именно удельного и занятого объемов.

Для полимера X, содержащего циклопропильный заместитель, также характерно значительное понижение коэффициентов проницаемости по сравнению с ПНБ. Поскольку в данном случае заместитель макроцепи ПНБ неполярный, этот эффект не может быть связан с межцепевыми диполь-дипольными взаимодействиями. Обычно введение алкильных заместителей в сравнительно плотно упакованные цепи полимеров (например, поликарбонатов, полисульфонов [7, 8]) вызывает рост коэффициентов проницаемости. Понижение значений P_i для всех газов при переходе от ПНБ к полимеру X можно рассматривать как указание на некоторую неплотность упаковки цепей самого ПНБ. Ранее было показано [1], что введение групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в основную цепь ПНБ приводит к полимеру с высоким свободным объемом, что проявляется в повышенных значениях коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости. Видимо, отмеченная неплотность упаковки цепей ПНБ может быть связана с нерегулярностью чередования цис- и транс-конфигураций и присутствием при двойных связях этого полимера алифатических циклов.

Хорошо известны и часто анализируются корреляции коэффициентов проницаемости и селективности полимеров: обычно более высокие коэффициенты проницаемости реализуются для менее селективных полимеров и наоборот. В табл. 4 представлены факторы разделения $\alpha_{i,j} = P_i/P_j$ для ряда бинарных смесей M_i и M_j для рассмотренных полимеров норборнена. Видно, что заметное понижение проницаемости по сравнению с ПНБ не сопровождается значительным ростом селективности, а в некоторых случаях увеличение факторов разделения вообще отсутствует.

Качественно иные результаты получены для двух исследованных фторсодержащих полимеров норборнена. Как следует из табл. 3, введение фторсодержащих групп, в том числе CF_3 и OC_3F_7 , в основную цепь полинорборнена резко увеличи-

вает проницаемость для всех газов. По значениям P_i оба полимера относятся к группе наиболее проницаемых стеклообразных полимеров, куда входит также поливинилtrimетилсиликон (ПВТМС) [9] и кремнийсодержащие производные ПНБ [1]. Как видно из табл. 4, для этих полимеров рост проницаемости (по сравнению с ПНБ) не сопровождается уменьшением селективности по ряду пар газов (например, $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$). И полимер VIII, содержащий две группы CF_3 , и IX, содержащий группу $\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$, обнаруживают весьма благоприятную комбинацию проницаемости $P(\text{CO}_2)$ и фактора разделения $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$. Высокая проницаемость фторсодержащих производных полинорборнена наглядно обнаруживается, если сравнить их с рассмотренной в работе [10] группой полилимидов и поликарбонатов, отличающихся наи-

Таблица 2. Плотность ρ и объемные свойства полимеров норборнена

Полимер	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$V_u, \text{см}^3/\text{г}$	$V_f, \text{см}^3/\text{г}$	V_f/V_{sp}
ПНБ	0.98	0.663	0.159	0.156
VI	1.242	0.554	0.085	0.1052
VII	1.176	0.572	0.107	0.1256
VIII	1.586	0.405	0.104	0.1647
IX	1.626	0.392	0.106	0.1723

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости полимеров норборнена

Полимер	Значения $P \times 10^{10}, \text{n}\cdot\text{см}^3 \text{см}^{-3} \text{с}^{-1} \text{см рт. ст.}^{-1}$					
	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6
ПНБ	21	2.8	1.5	15.4	2.5	1.4
VI	17.5	2.3	0.89	8.3	1.3	—
VII	3.0	0.46	0.24	—	0.23	0.057
VIII	166	50	17	200	13	6.6
IX	130	55	17	200	18	14
X	7.0	1.0	0.3	2.0	0.4	0.2

Таблица 4. Факторы разделения полимеров норборнена $\alpha_{ij} = P_i/P_j$

Полимер	$\alpha_{ij} = P_i/P_j$				
	H_2/N_2	H_2/CH_4	O_2/N_2	CO_2/CH_4	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$
ПНБ	14.4	8.6	1.9	6.3	1.8
VI	19.7	13.5	2.6	6.4	—
VII	12.5	13.0	1.9	—	4.0
VIII	9.8	12.7	2.9	15.4	2.0
IX	7.6	6.5	3.2	11.1	1.3
X	23.4	17.5	3.3	5.0	2.0

более выигрышным по сравнению с другими полимерами сочетанием проницаемости и селективности. Фторсодержащие полимеры VIII и IX в 2 ~ 10 раз превосходят наиболее проницаемые полимеры из этой группы, кстати также содержащие группировку $C(CF_3)_2$, но обнаруживают меньшие факторы разделения. Коэффициенты проницаемости P_i и факторы разделения $\alpha_{i,j}$, как известно, являются интегральными характеристиками, в которых можно выделить кинетическую ($D_i, \alpha_{i,j}^D$) и термодинамическую ($S_i, \alpha_{i,j}^S$) составляющие. Коэффициенты диффузии и растворимости полимеров VIII и IX представлены в табл. 5, где они сопоставлены с данными для изученных ранее [1] кремнийсодержащих производных ПНБ, для которых наблюдаются значения P_i , близкие к найденным для фторсодержащих полимеров VIII и IX. Интересной особенностью данных, приведенных в табл. 5, является то, что хотя оба фторсодержащих полимера отличаются повышенными и близкими значениями P_i , причины роста коэффициентов проницаемости при переходе от ПНБ к этим двум полимерам различны. Если для полимера VII увеличение газопроницаемости связано главным образом с увеличением коэффициентов растворимости при сохранении, а иногда даже уменьшении коэффициентов диффузии, то в случае IX наблюдается отчетливый рост коэффициентов диффузии, сопровождаемый в отдельных случаях (например, O_2, CO_2) и увеличением коэффициентов растворимости.

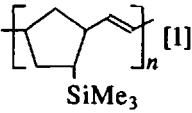
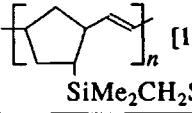
Селективность диффузии α^D и сорбции α^S для ряда изученных полимеров норборнена сопоставлена в табл. 6. Видно, что введение объемистых неполярных заместителей (как фтор-, так и кремнийсодержащих) приводит к снижению селективности диффузии α^D и к росту селективности растворимости α^S для обеих рассмотренных пар газов. Вызывает некоторое беспокойство значение $\alpha^S(O_2/N_2)$ для ПНБ. Основываясь на извест-

ных корреляциях коэффициентов растворимости с параметром потенциала Леннард-Джонса ϵ/k или с критической температурой сорбата [11], можно ожидать, что величина α^S для указанной пары газов будет больше единицы. В то же время эта возможная неточность найденной величины не отражается на сделанных качественных выводах о характере изменения α^S . Анализ данных о коэффициентах растворимости для большого числа неполярных полимеров [12] приводит к выводу, что в большинстве случаев значения α^S составляют 1.2 - 1.3.

При замене атомов водорода в углеводородной макроцепи ПНБ на фторсодержащие группы можно ожидать нескольких причин изменения транспортных характеристик полимеров. С одной стороны, фторалкильные группы – объемистые заместители, затрудняющие упаковку цепей. Так, хорошо известно, что замена групп CH_2 или $C(CH_3)_2$, связывающих ароматические ядра в макроцепях поликарбонатов [13] или полисульфонов [14], на группы $C(CF_3)_2$, затрудняющие внутреннее вращение участков цепи вокруг этих соединений и тем самым достижение более плотной упаковки, приводит к более высокому свободному объему, что отражается на транспортных параметрах данных полимеров. Общий объем фторсодержащих радикалов – заместителей при пятичленном цикле составляет 95 \AA^3 в случае VIII и 118 \AA^3 в случае IX, что сравнимо с объемом $Si(CH_3)_3$ группы (88 \AA^3) и, конечно, существенно превышает ван-дер-ваальсов объем атомов H, содержащихся в ПНБ.

Другой эффект, который часто имеют в виду, вводя в полимер фторсодержащие группы, – повышение растворимости газов и обусловленный им рост проницаемости, связанный с особенностями растворения во фторсодержащих соединениях. Согласно теории Гильдебранда [15], развитой и получившей экспериментальные подтверждения в дальнейших работах [16, 17], повышенная, по сравнению с углеводородными раствори-

Таблица 5. Коэффициенты диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) и растворимости S ($\text{н}\cdot\text{см}^{-3} \text{ см}^{-3} \text{ см рт. ст}^{-1}$) полимеров норборнена

Полимер	$D \times 10^7$	$S \times 10^2$						
	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6			
ПНБ	1.5	0.19	0.44	0.33	1.6	0.96	0.36	0.68
VIII	1.35	3.7	0.84	2.0	0.84	24	0.33	3.9
IX	5.7	0.96	4.4	0.39	4.0	5.0	2.3	0.78
 [1]	4.2	0.71	3.0	0.24	3.3	2.7	1.4	1.2
 [1]	2.1	0.76	1.6	0.23	2.1	3.2	1.2	0.71

телями, растворимость газов в низкомолекулярных фторуглеродах связана с низким поверхностным напряжением γ в этих растворителях и с существованием отрицательной корреляции между γ и растворимостью.

В случае кислородсодержащих газов иногда постулируют специфические взаимодействия между атомами O и F, способные быть причиной дополнительного роста растворимости этих газов [18 - 20]. Однако для полимеров такой эффект, несмотря на неоднократные попытки, не удалось четко подтвердить, и если он вообще имеет место, то сильно маскируется другими явлениями. Так, введение в силоксаны фторсодержащей алкильной группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ благоприятствует увеличению фактора разделения $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ [19], но не влияет на $P(\text{O}_2)$ и $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ [19, 21]. Повышение концентрации атомов F при замене $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ на $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ в силоксановых сополимерах не приводит к значительному росту величин $P(\text{O}_2)$ и $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ [20]. В работе [22] было показано, что для широкого набора полимеров, как и для низкомолекулярных растворителей [28, 29], выполняется корреляция между поверхностным напряжением или плотностью энергии когезии, с одной стороны, и коэффициентами растворимости газов, с другой. Поскольку для фторуглеродных низкомолекулярных растворителей и полимеров характерна низкая плотность энергии когезии, для них должна наблюдаться повышенная растворимость всех газов, а не только кислорода.

Результаты сравнения коэффициентов растворимости ПНБ, полимеров VIII и IX, приведенных в табл. 5, в целом согласуются с этими представлениями. Наблюдаются увеличение значений S для всех газов. Селективность растворимости $\alpha^S(\text{O}_2/\text{N}_2)$ при переходе от ПНБ к фторсодержащим полимерам норборнена также возрастает, однако не больше, чем для кремнийсодержащих полимеров. Единственная пара газов, для которой транспортные параметры VIII и IX не позволяют исключить специфические взаимодействия атомов O и F, это CO_2/CH_4 , для которой наблюдаются значения α^S выше, чем для ПНБ, и кремнийсодержащих полимеров норборнена, изученных в работе [1]. Отметим, что для данной пары газов рост факторов разделения и селективности растворимости наблюдается и для ряда других фторсодержащих полимеров: полисилоксанов [19], поликарбонатов [13], полиимидов [10]. Однако для этих типов полимеров он имел место на фоне увеличения факторов разделения других газов (например, He/CH_4) или даже понижения значений $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ и $\alpha^S(\text{O}_2/\text{N}_2)$. Поэтому рассматривать специфические взаимодействия кислорода и фтора как единственный фактор, вызывающий увеличение селективности разделения CO_2 и CH_4 , было бы преждевременно.

Таблица 6. Селективность сорбции $\alpha^S = S_i/S_j$ и диффузии $\alpha^D = D_i/D_j$ полимеров норборнена

Полимер	α^S	α^D	α^S	α^D
	O_2/N_2	CO_2/CH_4		
ПНБ	0.6	3.4	1.4	4.5
VIII	1.85	1.6	6.2	2.5
IX	2.5	1.3	6.4	1.7
	3.0	1.4	2.3	2.4
	3.3	1.3	4.5	1.75

Помимо рассмотренных до сих пор высоких транспортных параметров VIII и IX, они обладают еще одной особенностью, делающей их привлекательными в качестве материала газоразделительных мембран. Известно, что применение промышленных мембран на основе ПВТМС для разделения газов, содержащих примеси высших углеводородов (например, метано-водородных фракций), затруднено из-за растворимости материала мембранны в углеводородах [23]. Поскольку оба фторсодержащих полимера норборнена нерастворимы в углеводородах (хорошие растворители для них – ацетон, метилэтилкетон и этилацетат), можно ожидать улучшенной стабильности при разделении содержащих примеси углеводородов смесей для мембран на основе полимеров VIII и IX [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelstein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaluzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.I., Yatsenko M.S., Plate N. A. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 1. S. 1.
2. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Ямпольский Ю.П., Островская И.Я., Портных Е.Б., Калужный Н.Э., Платэ Н.А. Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 643.
3. Makovetskii K.L., Finkelstein E.Sh., Ostrovskaya I.Ya., Portnykh E.B., Gorbacheva L.I., Gol'berg A.I., Ushakov N.V. Yampol'skii Yu.P. // 9th Int. Symp. on Olefin Metathesis and Polymerization. Collegeville, USA. 1991. Abstracts Session 1, p. 5; J. Molec. Cat. 1992 .
4. Kawakami Y., Toda H., Higashino M., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. P. 285.
5. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
6. Hayashi O., Takahashi N., Matsumoto Y., Ueno H. // Polym. J. 1986. V. 18. N. 6. P. 487.
7. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1991. N. 6. P. 731.

8. Aitken C.L., Paul D.R., Koros W.J. // Int. Congr. on Membranes (ICOM - 90). Chicago, 1990. P. 821.
9. Plate N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. N. 3. P. 289.
10. Koros W.J., Hellums M.W. // Fluid Phase Equilibrium. 1989. V. 53. N. 1. P. 339.
11. Crank J., Park G.S. // Diffusion on Polymers. New York: Acad. Press, 1968.
12. Тепляков В.В. // Ж. ВХО им. Менделеева, 1987. Т. 32. № 6. С. 693.
13. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membr. Sci. 1988. V. 37. N. 1. P. 45.
14. Bikson B., Gotz G., Nelson J.K., Ozcayir Y., Perrin J. // Int. Congr. on Membranes (ICOM - 90) Chicago, 1990. P. 490.
15. Kobatake Y., Hildebrand J.H. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 331.
16. Reed T.M. // Fed. Proc. 1970. V. 29. N. 5. P. 1708.
17. Osborn J.O. // Fed. Proc. 1970. V. 29. N. 5. P. 1704.
18. Kajiyama T., Washizu S., Kumano A., Terada I., Takayanagi M., Shinkai S. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1985. V. 41. N. 2. P. 327.
19. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. N. 6. P. 1263.
20. Nagase Y., Ochiai J., Matsui K., Uchikura M. // Polymer. 1988. V. 29. N. 4. P. 740.
21. Lee C.L., Chapman H.L., Cifuentes M.E., Lee K.M., Merrill C.D., Ulman K.L., Venkataraman K. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. N. 1. P. 55.
22. Volkov V.V., Bokarev A.K., Khotimskii V.S. // Proc. Int. Symp. "Membranes and Membrane Separation Processes". Torun, Poland. 1989. ML - 3. P. 9.
23. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
24. Беспалова Н.Б., Бовина М.А., Зефиров Н.С., Калюжный Н.Э., Лермонтов С.А., Лузина Е.Л., Платэ Н.А., Финкельштейн Е.Ш., Ямпольский Ю.П. // А.с. 1754187 СССР.

Synthesis and Gas Permeability of Halogen Derivatives of Norbornene Polymers

**E. Sh. Finkel'shtein, N. B. Bespalova, E. B. Portnykh, K. L. Makovetskii,
I. Ya. Ostrovskaya, S. M. Shishatskii, Yu. P. Yampolskii, N. A. Platé, and N. E. Kalyuzhnyi**
Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Pr. Leninskii 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – A series of high-molecular-mass polymers of norbornene with chlorine- and fluorine-containing hydrocarbon side groups in a five-membered ring incorporated into a polymer backbone, were synthesized via metathesis polymerization. The introduction of Cl, CH₂Cl as well as of a spirocyclopropyl substituent was shown to induce a marked decrease in the gas permeability of membrane films based on the above polymers. However, two synthesized fluorinated polynorbornenes containing CF₃ and OCF(CF₃)₂ moieties were found to exhibit high permeability coefficients for a number of gases (H₂, O₂, CO₂). It is this fact, in combination with reasonable values of the separation factor as well as insolubility of the above polymers in hydrocarbon solvents, that makes them promising and attractive materials for gas-separation membranes.