

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДИТИВНОГО ПОЛИ(5-МЕТИЛНОРБОРНЕНА)

© А. И. Возняк¹, И. В. Лунев², М. В. Бермешев^{1,*}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Институт физики, Казанский федеральный университет (КФУ),
420008, г. Казань, Кремлевская ул., д. 16а

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

Поступила в Редакцию 20 декабря 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Изучены диэлектрические свойства микропористого стеклообразного аддитивного полимера на основе 5-метил-2-норборнена в широком диапазоне частот электрического поля (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^6$ Гц) и температур (от -100 до $+100^\circ\text{C}$). Показано, что диэлектрическая проницаемость данного полимера ниже 2.4 и ее минимальные значения (2.31–2.33) достигаются при температурах $40\text{--}55^\circ\text{C}$. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) слабо выражена, наблюдается 2–3%-ное снижение диэлектрической проницаемости при увеличении частоты электрического поля от 0.01 Гц до 1 МГц. Изученный полимер обладает комбинацией таких свойств, как высокая температура стеклования, низкая диэлектрическая проницаемость, умеренные диэлектрические потери и тангенс угла диэлектрических потерь, а также высокая термическая и химическая стабильность.

Ключевые слова: полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью; аддитивные полимеры; полинорборнен; аддитивный поли(5-метилнорборнен); диэлектрические свойства; диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0044461822110123; EDN: GSECKZ

Стремительное развитие микроэлектроники требует систематического поиска новых и усовершенствования существующих полимерных материалов, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью [1]. Помимо низкой диэлектрической проницаемости существенными требованиями к таким полимерам являются высокая температура стеклования, химическая и термическая стойкость.

Одним из эффективных направлений макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков является получение материалов с высокой долей свободного

объема (FFV), которого можно добиться увеличением жесткости основной цепи полимера, а также введением объемных боковых заместителей [2–4]. Рост доли свободного объема в полимере приводит к увеличению содержания воздуха — среды с крайне низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' \approx 1$). Это в свою очередь приводит к снижению общей диэлектрической проницаемости материала. Увеличение доли свободного объема в полимере является одним из подходов, реализуемых в рамках дизайна материалов для мембранного газоразделения. Многочисленные

исследования полинорборненов в качестве потенциальных материалов для мембранного газоразделения продемонстрировали возможности регулирования доли свободного объема в полимере путем введения различных заместителей [5–8].

Другой подход к получению материалов с низкой диэлектрической проницаемостью связан с уменьшением количества полярных компонентов в структуре полимера. Уменьшение количества полярных компонентов структуры снижает способность полимера к поляризации по различным механизмам [9]. Исследования диэлектрических свойств незамещенного аддитивного полинорборнена показали, что низкая диэлектрическая проницаемость материала ($\epsilon' = 2.2$) обусловлена наличием жесткой углеводородной основной цепи [10]. В комбинации с высокой термической стабильностью столь низкое значение диэлектрической проницаемости вызвало значительный интерес к полинорборненам как к изоляционным материалам.

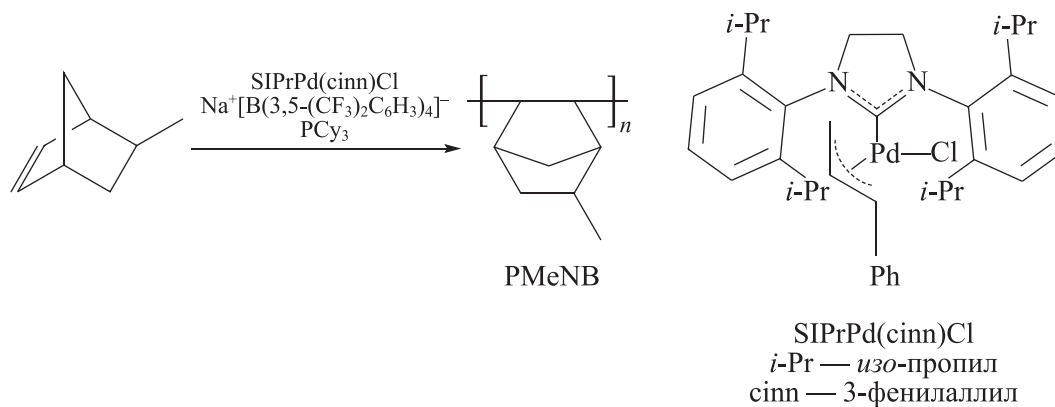
Ранее нами были исследованы диэлектрические свойства аддитивных и метатезисных полинорборненов с фтор- и кремнийсодержащими заместителями [11], характеризующихся высокой газопроницаемостью. Наименьшей диэлектрической проницаемостью обладают аддитивные политрициклононены, содержащие объемные $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группы, прежде всего из-за высокой доли свободного объема (25–30%). Однако синтез данных мономеров сложен и их полимеризация по аддитивной схеме затруднена. Было также показано [12], что аддитивные поли(5-н-алкилнорборнены) обладают довольно высокой газопроницаемостью. При этом свойства этих полимеров можно направленно регулировать длиной бокового замести-

теля. Помимо привлекательных газотранспортных свойств аддитивные поли(5-н-алкилнорборнены) характеризуются простотой синтеза мономеров по реакции Дильса–Альдера между дициклопентадиеном и α -олефинами и легкостью последующей аддитивной полимеризации [12]. Ряд данных полимеров обладает достаточно высокой долей свободного объема ($\text{FFV} > 20\%$), высокими температурами стеклования ($T_c > 150^\circ\text{C}$), термостойкостью, оптической прозрачностью. Кроме того, они не содержат полярных групп, что должно способствовать более низкой диэлектрической проницаемости за счет уменьшения влагопоглощения. Диэлектрические свойства полимеров данной группы не исследовались систематически, и в литературе имеются лишь отрывочные данные о диэлектрической проницаемости данных полимеров, как правило, при комнатной температуре [13, 14]. Аддитивный поли(5-метилнорборнен), с одной стороны, является одним из наиболее газопроницаемых и пористых полимеров среди аддитивных поли(5-н-алкилнорборненов), а с другой — и наиболее доступным с практической точки зрения.

Цель работы — исследовать диэлектрические свойства аддитивного поли(5-метил-2-норборнена).

Экспериментальная часть

Необходимый для исследований аддитивный поли(5-метил-2-норборнен) (PMeNB) был синтезирован полимеризацией 5-метил-2-норборнена по методике [12] в присутствии каталитической системы, содержащей 3-фенилаллил[1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-имидазолидинилиден]палладия(II) хлорида (SIPrPd(cinn)Cl).



Комплекс SIPrPd(cinn)Cl был получен по методике [15]. Тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBArF , >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCy_3 , >95%, Merck, кат.

номер 261971) были использованы без дополнительной очистки. Толуол (ос.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Na (ч.д.а., ООО «Мосреактив») 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона (99.998%, ООО

«Аргон»). Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») и дейтерохлороформ (99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») кипятили над CaH₂ (93%, Acros Organics, кат. номер 199965000) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») использовали без дополнительной очистки.

Пленки на основе аддитивного поли(5-метилнорборнена) изготавливали методом полива по методике [16], которая позволяет получать пленки полимера без остаточного растворителя. Пленки готовили поливом из 5 мас%-ного раствора полимера в толуоле. Раствор наливали в стальной цилиндр диаметром 7 см с натянутой на дно цилиндра целлофановой пленкой толщиной 100 мкм (ООО «ЮККА»).

Температуру стеклования определяли по положению максимума тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta_{\text{мех}}$), 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.

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»). Термогравиметрический анализ (ТГА) производили с помощью прибора Perkin-Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры 10 град·мин⁻¹.

Диэлектрические измерения проводились в диапазоне частот 0.01 Гц–1 МГц в интервале температур $-100\div+100^\circ\text{C}$ на диэлектрическом спектрометре BDS Concept-80 (Novocontrol Technologies). Автоматический контроль температуры был достиг-

нут за счет использования криосистемы QUATRO (Novocontrol Technologies) с точностью контроля температуры 0.5°C. Ячейка для образцов для исследований диэлектрических свойств полимеров состоит из конденсатора с параллельными пластинами (электродами) с фактическим диаметром 20 мм, расстояние между электродами варьируется в зависимости от толщины образца. Толщину образца измеряли микрометром МК 0–25 мм (ОАО «Калибр») с точностью не меньше 0.005 мм. Точность измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\pm 3\%$. Методика температурного эксперимента была следующая: образец помещали в измерительную ячейку при комнатной температуре, образцы охлаждали до -100°C со скоростью 10 град·мин⁻¹. Затем диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') образцов измеряли в интервале температур $-100\div+100^\circ\text{C}$ с шагом 5°C.

Измерение краевого угла смачивания методом лежащей капли проводили на гониометре ЛК-1 (ООО «Научно-производственная компания Открытая Наука») с регистрацией цифрового изображения. Краевой угол определяли методом касательной с использованием метода описания формы контура капли по уравнению Лапласа.

Обсуждение результатов

Дифрактограмма аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) представлена двумя широкими пиками, что свидетельствует об отсутствии кристалличности (см. таблицу). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) данного полимера также отсутствовали пики плавления.

Свойства аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) по сравнению с незамещенным аддитивным полинорборненом (диэлектрические свойства приведены для частоты электрического поля 1 МГц и температуры 25°C)

Полимер	Плотность, г·см ⁻³	Доля свободного объема FFV, в %	Температура стеклования T _с , °C	Межплоскостное расстояние, Å		Диэлектрическая проницаемость ϵ'	Диэлектрические потери $\epsilon'' \cdot 10^4$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \cdot 10^4$
				d ₁ , д	d ₂ , д			
Аддитивный полинорборнен	1.070–1.096 ^а [10]	6–12 [10]	>350	8.2 [12]	4.6 [12]	2.20 [10]	—	—
Аддитивный поли(5-метил-2-норборнен)	0.986 ^а [17] 0.905 ^б [12]	19 [17] 26 [12]	243 ^г	9.2 [12]	4.8 [12]	2.31	20.3	8.8

Примечание. а — измерено в метаноле методом гидростатического взвешивания; б — геометрическая плотность; в — доля свободного объема, рассчитанная по методу [18]; г — определено методом динамического механического анализа; д — межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле Брэгга–Вульфа; «—» — нет данных.

РМeNB является стеклообразным полимером, однако установить температуру стеклования данного полимера методом ДСК не удается. Исследование РМeNB методом динамического механического анализа позволило обнаружить стеклование этого полимера около 243°C (рис. 1). Такая высокая температура стеклования скорее всего обусловлена жесткой основной цепью полимера, состоящей из бициклических фрагментов, и отсутствием гибких боковых заместителей. РМeNB характеризуется высокой термической стабильностью (рис. 2), температура потери 5 мас% на воздухе для РМeNB составляет более 335°C, что было нами ранее показано в работе [12].

РМeNB является микропористым материалом с удельной поверхностью, определенной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), более 500 м²·г⁻¹ [12]. О высокой пористости данного полимера также свидетельствует высокое значение доли свободного объема (см. таблицу).

Синтезированный РМeNB хорошо растворим в толуоле и хлороформе, что позволило изготовить из него прочные равнотолщинные пленки методом полива. Анализ таких пленок методом ТГА показал, что в них отсутствует остаточный растворитель.

Гидрофобность РМeNB также вносит вклад в уменьшение диэлектрической проницаемости. Краевой угол с каплей деионизированной воды для РМeNB составил 89°. Это свидетельствует о том, что данный полимер обладает гидрофобной поверхностью с низкой поверхностной энергией.

Для исследуемого аддитивного полимера характерно достаточно низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon' < 2.4$), что хорошо коррелирует с высокой долей свободного объема (26%). Это может быть также связано с жесткой основной цепью аддитивного полимера (длина сегмента Куна 5.6–6.3 нм [19]), затрудняющей ориентацию наведенных диполей при изменении внешнего поля. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля для РМeNB слабо выражена (рис. 3, а) — значение ϵ' незначительно снижалось с увеличением частоты электрического поля. Корреляция имеет несколько иной вид для диэлектрической проницаемости РМeNB и температуры (рис. 3, б). Диэлектрическая проницаемость ϵ' была минимальна при температуре около 47°C практически во всем частотном диапазоне. Таким образом, интервал температур 45–50°C является наиболее подходящим для потенциального применения РМeNB в качестве диэлектрического материала. Следует отметить, что рост диэлектрической проницаемости во всем исследованном диапазоне частот от 0.01 Гц до

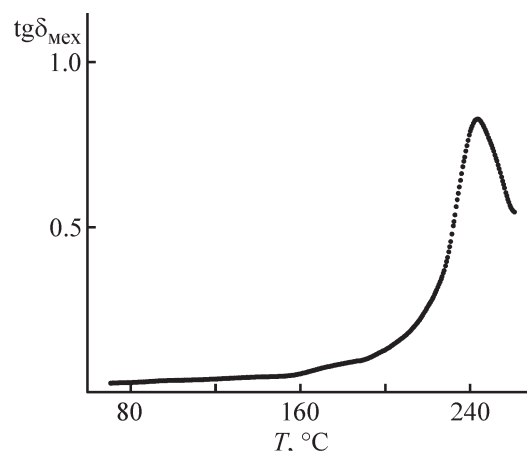


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь аддитивного поли(5-метил-2-норборнена).

1 МГц в интервале температур $-100 \div +100^\circ\text{C}$ не превышает 2–3%, что позволяет говорить о стабильности диэлектрических свойств.

РМeNB характеризуется довольно низкой величиной диэлектрических потерь ϵ'' (см. таблицу), при этом тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (см. таблицу) соответствует характерным значениям для неполярных полимеров ($\text{tg}\delta \sim 10^{-4}$) [20]. Обе характеристики почти не изменялись во всем частотном и температурном диапазоне (рис. 4), ощутимый рост $\text{tg}\delta$ наблюдался в области низких частот электрического поля и высоких температур, что, по-видимому, связано с большей кинетической гибкостью полимерных цепей при температурах, близких к температуре стеклования.

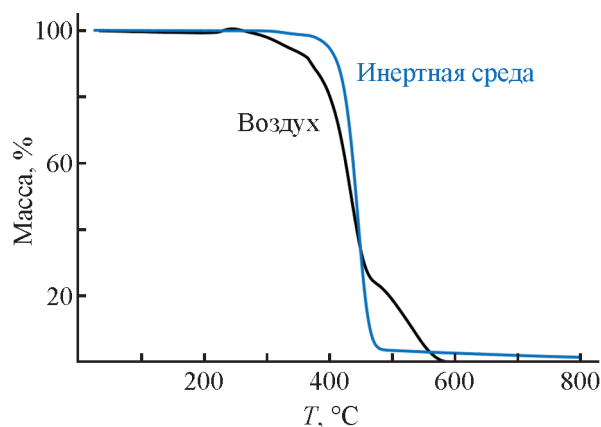


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа аддитивного поли(5-метил-2-норборнена).

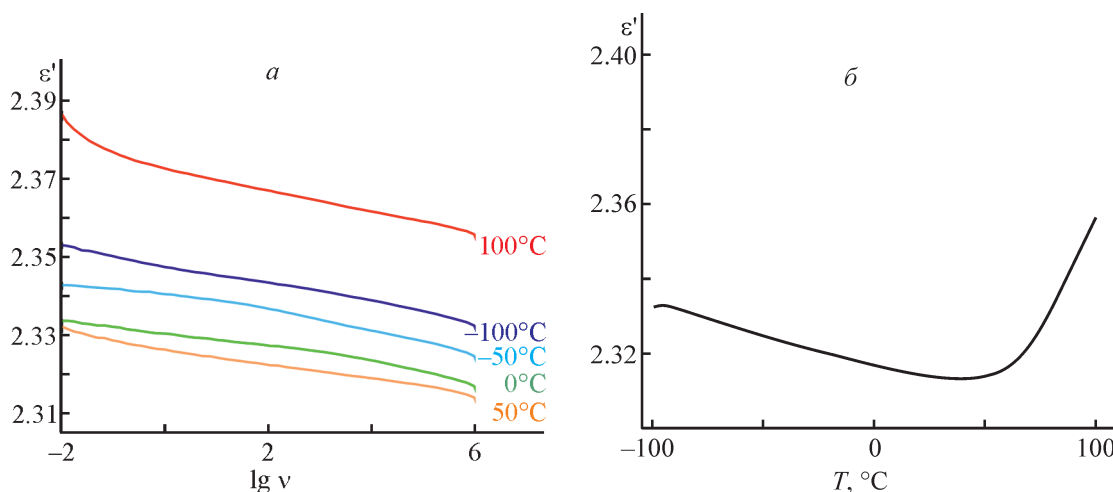


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) от частоты электрического поля при разных температурах (а), от температуры при частоте электрического поля 1 МГц (б).

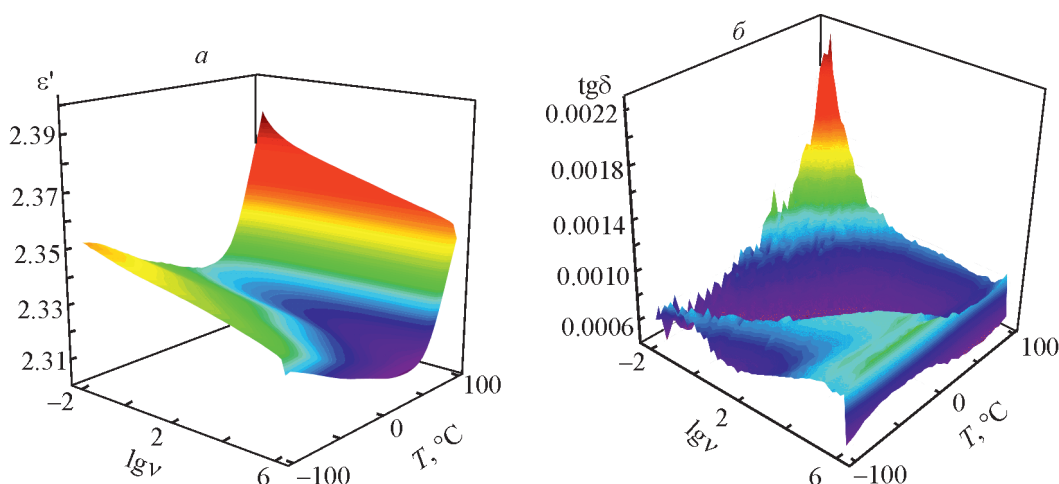


Рис. 4. Трехмерные диаграммы диэлектрических свойств аддитивного поли(5-метил-2-норборнена): диэлектрической проницаемости, частоты и температуры (а); диэлектрических потерь, частоты и температуры (б).

Выводы

Аддитивный поли(5-метил-2-норборнен) является полимером с высокой температурой стеклования, который обладает перспективным для применения в микроэлектронике набором свойств, а именно низкой диэлектрической проницаемостью, невысокими диэлектрическими потерями, низким влагопоглощением и высокой термической стабильностью. Для разработки новых полимерных материалов, обладающих более низкой диэлектрической проницаемостью и требуемым комплексом физико-механических свойств, перспективным представляется оптимизация строения такого класса полимеров, а именно длины бокового алкильного заместителя.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А. Ф. Асаченко и М. А. Топчию за предоставленный образец SiPrPd(cinn)Cl , а также С. О. Ильину за исследование аддитивного поли(5-метилнорборнена) методом ДМА.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Возняк Алена Игоревна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7612-5948>

Лунев Иван Владимирович, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6201-4393>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Zhao X.-Y., Liu H.-J. Review of polymer materials with low dielectric constant // *Polym. Int.* 2010. V. 59. P. 597–606. <https://doi.org/10.1002/pi.2809>
- [2] Liu B., Haw K.G., Zhang C., Yu G., Li J., Zhang P., Li S., Wu S., Li J., Zou X. Flexible films derived from PIM-1 with ultralow dielectric constants // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 294. ID 109887. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109887>
- [3] Wang B., Shang Y.R., Ma Z., Pan L., Li Y.S. Non-porous ultra low dielectric constant materials based on novel silicon-containing cycloolefin copolymers with tunable performance // *Polymer.* 2017. V. 116. P. 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.067>
- [4] Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 5871–5911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00629>
- [5] Dujardin W., Van Goethem C., Steele J.A., Roeffaers M., Vankelecom I.F.J., Koeckelberghs G. Polyvinylnorbornene gas separation membranes // *Polymers.* 2019. V. 11. ID 704. <https://doi.org/10.3390/polym11040704>
- [6] Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K. Substituted polynorbornene membranes: A Modular template for targeted gas separations // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 2947–2977. <https://doi.org/10.1039/D1PY00278C>
- [7] Финкельштейн Е. Ш., Бермешев М. В., Грингольц М. Л., Старанникова Л. Э., Ямпольский Ю. П. Полимеризация норборненов — путь к созданию новых газоразделительных мембранных материалов // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. С. 362–383. EDN: NEBQCN [Finkelshtein E. S., Bermeshev M. V., Gringolts M. L., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 341–361. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004203>]
- [8] 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 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. P. 19393–19408. <https://doi.org/10.1039/C8TA06034G>
- [9] Wu X., Chen X., Zhang Q. M., Tan D. Q. Advanced dielectric polymers for energy storage // *Energy Storage Mater.* 2022. V. 44. P. 29–47. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.010>
- [10] Zhao C., do Rosário Ribeiro M., de Pinho M. N., Subrahmanyam V.S., Gil C. L., de Lima A. P. Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 2455–2462. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00554-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00554-1)
- [11] Karpov G. O., Alentiev D. A., Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Lounev I. V., Gusev Y. A., Shantarovich V. P., Bermeshev M. V. Dielectric properties of addition and metathesis polynorbornenes with bulky side-substituents // *Polymer.* 2020. V. 203. ID 122759. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122759>
- [12] Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Volkov A. V., Petukhov D. I., Gavrilova N. N., Shantarovich V. P., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Finkelshtein E. S., Bermeshev M. V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // *J. Memb. Sci.* 2022. V. 641. ID 119848. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119848>
- [13] Burgoon H., Cyrus C., Skilskyj D., Thoresen J., Ebner C., Meyer G. A., Filson P., Rhodes L.F., Backlund T., Meneau A., Cull T., Afonina I. Photopatterning of low dielectric constant cycloolefin polymers using azides and diazirines // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 1819–1826. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00043>
- [14] Grove N. R., Kohl P. A., Bidstrup Allen S. A., Jayaraman S., Shick R. Functionalized polynorbornene dielectric polymers: Adhesion and mechanical properties // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1999. V. 37. P. 3003–3010. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19991101\)37:21<3003::AID-POLB10>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991101)37:21<3003::AID-POLB10>3.0.CO;2-T)
- [15] Kolychev E. L., Asachenko A. F., Dzhevakov P. B., Bush A. A., Shuntikov V. V., Khrustalev V. N., Nechaev M. S. Expanded ring diaminocarbene palladium complexes: Synthesis, structure, and Suzuki-Miyaura cross-coupling of heteroaryl chlorides in water // *Dalt. Trans.* 2013. V. 42. P. 6859–6866. <https://doi.org/10.1039/C3DT32860K>

- [16] *Chapala P. P., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Shantarovich V. P., Gavrilova N. N., Avakyan V. G., Filatova M. P., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh.* Gas-transport properties of new mixed matrix membranes based on addition poly(3-trimethylsilyltricyclononene-7) and substituted calixarenes // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 474. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.043>
- [17] *Dorkenoo K. D., Pfromm P. H., Rezac M. E.* Gas transport properties of a series of high Tg polynorbornenes with aliphatic pendant groups // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 797–803. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980415\)36:5<797::AID-POLB7>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980415)36:5<797::AID-POLB7>3.0.CO;2-I)
- [18] *Askadskii A. A.* Computational materials science of polymers. Cambridge International Science Publishing Ltd, 2003. P. 16.
- [19] *Евлампијева Н. П., Бермешев М. В., Везо О. С., Бермешева Е. В., Возняк А. И., Ким Р. О.* Синтез и молекулярные свойства аддитивного поли(5-этилиден-2-норборнена) // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2019. Т. 61. С. 109–117. <https://doi.org/10.1134/S2308112019020032>
[*Yevlampieva N. P., Bermeshev M. V., Vezo O. S., Bermesheva E. V., Voznyak A. I., Kim R. O.* Synthesis and molecular properties of additive poly(5-ethylidene-2-norbornene) // *Polym. Sci. Ser. A.* 2019. V. 61. P. 134–141. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19020032>].
- [20] *Ahmad Z.* Polymer dielectric materials. Dielectric material / Ed. M. A. Silaghi. London: IntechOpen Limited, 2012. P. 13.
-