

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДИТИВНЫХ ПОЛИ(5-*n*-АЛКИЛНОРБОРНЕНОВ)

© А. И. Возняк¹, И. В. Лунев², А. А. Галиуллин², 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 25 ноября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Изучены диэлектрические свойства серии аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов) (алкил — этил, *n*-бутил, *n*-гексил, *n*-децил и *n*-тетрадецил) в широком диапазоне частот электрического поля (0.01–1·10⁶ Гц) и температур (–100÷+100°C). Относительная диэлектрическая проницаемость данных полимеров варьируется от 1.97 до 2.31 при частоте поля 1 МГц и температуре 25°C. Минимальная диэлектрическая проницаемость достигается в случае аддитивного поли(5-*n*-бутил-2-норборнена). Диэлектрическая проницаемость изученных аддитивных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, оставалась практически постоянной в исследованном диапазоне частот и температур. Для всех синтезированных полинорборненов характерны низкие значения диэлектрических потерь ($\epsilon'' \sim 10^{-3}$ – 10^{-4}) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$ – 10^{-4}) в большей части исследованного диапазона частот и температур. Однако в случае полимеров с длинными алкильными заместителями (*n*-гексильными, *n*-децильными и *n*-тетрадецильными) наблюдалось значительное увеличение ϵ'' и $\text{tg}\delta$ в области низких частот и высоких температур.*

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

DOI: 10.31857/S0044461823110051; EDN: NJVKOG

Полимерные материалы находят широкое применение в качестве диэлектриков [1]. Систематические исследования диэлектрических свойств полимерных материалов позволяют не только оценить потенциал полимера как диэлектрического материала или разработать подходы к направленному синтезу полимеров с требуемыми диэлектрическими свойствами, но также более подробно изучить строение полимеров и релаксационные процессы, происходящие в полимере.

Основными свойствами полимеров, на которые обращают внимание при выборе подходящего ди-

электрика, являются диэлектрическая проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') материала. В свою очередь диэлектрическая проницаемость связана с поляризацией, т. е. с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Снижения диэлектрической проницаемости, как правило, добиваются увеличением доли свободного объема, которого можно достичь увеличением жесткости основной цепи, а также введением объемных заместителей (см., например, [2]). Другой подход заключается в умень-

шении количества полярных групп в полимере, что снижает поляризацию материала (см., например, [3]).

Диэлектрические потери в полимерах определяются главным образом химическим строением повторяющегося мономерного звена, от которого зависят внутри- и межмолекулярные взаимодействия, чем сильнее эти взаимодействия, тем менее подвижны звенья, тем выше температура, при которой наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{\text{max}}$) [4]. Наличие функциональных групп, их природа и число, размеры заместителей, изомерия бокового радикала, стерические факторы оказывают сильное влияние на диэлектрические потери. Введение в боковую цепь больших по размеру углеводородных заместителей или увеличение разветвленности боковых цепей, а также переход к полимерам с жесткими углеводородными основными цепями может привести к уменьшению межмолекулярного взаимодействия.

Аддитивный полинорборнен обладает жесткой углеводородной основной цепью, следствием чего является низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = 2.2$) [5] и высокой термостойкости. Это в свою очередь вызывает интерес к этому материалу как к перспективному полимерному диэлектрику. Однако данный полимер в большинстве случаев является нерастворимым и характеризуется слишком высокой температурой стеклования, что делает его неподходящим для изготовления полимерных пленок методом полива из раствора или расплава. Введение алкильных групп в боковые цепи аддитивного полинорборнена позволяет, с одной стороны, контролируемо снижать температуру стеклования путем варьирования длины алкильной группы, а с другой — приводит к растворимости таких полимеров во многих органических растворителях. При этом введение алкильных групп, не содержащих полярных

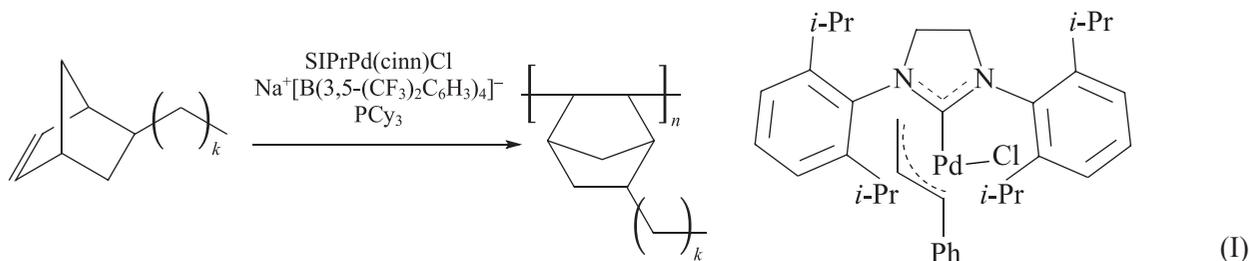
заместителей, не должно существенно сказываться на диэлектрической проницаемости таких полимеров. Таким образом, введение алкильных групп в аддитивный полинорборнен, вероятно, приведет к получению полимеров с оптимальными с точки зрения создания диэлектрических материалов свойствами (синтетической доступностью, низкой диэлектрической проницаемостью, высокой термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением, высокой температурой стеклования). Насколько нам известно, в настоящий момент в литературе не представлены данные о систематических исследованиях диэлектрических свойств аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов), на основе которых можно было бы сделать выводы о влиянии на эти свойства длины углеводородного заместителя этого класса полимеров.

Ранее нами были исследованы диэлектрические свойства аддитивного поли(5-метилнорборнена) (PMeNB), первого гомолога серии поли(5-*n*-алкилнорборненов) [6]. В данной работе мы продолжаем исследования диэлектрических свойств аддитивных полинорборненов с более длинными алкильными группами в боковых заместителях.

Цель работы — оценка диэлектрических свойств серии аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов) как потенциальных полимерных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью.

Экспериментальная часть

Необходимые для исследований аддитивные поли(5-*n*-алкил-2-норборнены) были синтезированы полимеризацией соответствующих 5-*n*-алкил-2-норборненов по методике [7] в присутствии каталитической системы, содержащей 3-фенилаллил[1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-имидазолидинилиден]палладия(II) хлорида [SIPrPd(cinn)Cl] (I).



$k = 0$	PMeNB
$k = 1$	PEtNB
$k = 3$	PBuNB
$k = 5$	PHexNB
$k = 9$	PDecNB
$k = 13$	PTdecNB

SIPrPd(cinn)Cl
i-Pr — изопропил
 cinn — 3-фенилаллил

Комплекс SiPrPd(cinn)Cl был получен по методике [8], тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBArF , >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCu_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 CaH_2 (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 аддитивных поли(5-н-алкилнорборненов) изготавливали методом полива по методике [9], которая позволяет получать пленки полимеров 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.

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 достигнут 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 менее 0.01 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 относительную диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') образцов измеряли в интервале температур $-100\div+100^\circ\text{C}$ с шагом 5°C.

Обсуждение результатов

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны следующие аддитивные полимеры: поли(5-этилнорборнен) (PEtNB), поли(5-н-бутилнорборнен) (PBuNB), поли(5-н-гексилнорборнен) (PHexNB), поли(5-н-децилнорборнен) (PDecNB) и поли(5-н-тетрадецилнорборнен) (PTdecNB). Выбранные полимеры являются стеклообразными при 25°C, за исключением PTdecNB, для которого температура стеклования (T_g) значительно меньше 0°C (см. таблицу) [7]. Температуры стеклования данных полимеров монотонно снижаются с увеличением длины алкильной группы от +246 для PEtNB до -33°C для PTdecNB. Все исследуемые полимеры являются аморфными. На их кривых дифференциальной сканирующей калориметрии в работе [7] не наблюдалось пиков, соответствующих плавлению, а дифрактограммы представлены несколькими широкими пиками, характерными для большинства аддитивных полинорборненов (см. таблицу).

Одной из ключевых характеристик полимера, оказывавших влияние на диэлектрические свойства, является свободный объем. В рассматриваемой серии аддитивных полинорборненов доля свободного объема (FFV) изменяется нелинейно. Для незамещенного аддитивного полинорборнена (PNB) значение FFV не выше 12%. Введение метильных или этильных групп в структуру такого полимера существенно увеличивает FFV (см. таблицу, до 25–26%). Дальнейшее увеличение размера алкильной группы приводит к снижению FFV до 16%. Результаты оценки FFV, сделанной на основании плотностей полимеров, хорошо соотносятся с удельными поверхностями, определенными методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Максимальные значения удельных поверхностей были получены для полимеров, содержащих в боковых цепях метильные и этильные группы.

Для исследуемых аддитивных полимеров характерны низкие значения диэлектрической проницаемости (см. таблицу, рис. 1). Значения ϵ' для данных полимеров варьируются от 1.97 до 2.31, т. е. для некоторых полимеров удалось достичь заметно более низких значений диэлектрической проницаемости по сравнению с PNB (см. таблицу, $\epsilon' = 2.20$). Таким образом, введение алкильной группы в аддитивный полинорборнен позволило сохранить характерную для незамещенного аддитивного полинорборнена низкую диэлектрическую проницаемость, но при этом придать данным полимерам растворимость и позволяет контролируемо снижать температуру стеклования данных полимеров.

Ключевым вопросом является зависимость диэлектрической проницаемости аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов) от длины алкильного заместителя. Диэлектрическая проницаемость зависит от природы алкильного заместителя, однако изменения в значениях ϵ' в зависимости от длины алкильной группы не носят линейного характера (см. таблицу, рис. 1). Так, увеличение длины заместителя от метильного к бутильному приводит к заметному снижению диэлектрической проницаемости, и аддитивный полимер с бутильными группами обладает минимальной проницаемостью в исследуемом ряду полимеров (см. таблицу, рис. 1). При дальнейшем удлинении боковых заместителей сначала наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости по сравнению с аддитивным поли(5-*n*-бутилнорборненом), а при переходе к полимеру с тетрадецильными группами фиксируется снижение диэлектрической проницаемости. Такой сложный характер зависимости диэлектрической проницаемости от длины заместителей скорее всего связан с несколькими факторами, оказывающими разное влияние на диэлектрическую проницаемость. Среди данных факторов следует прежде всего выделить FFV, физическое состояние полимера (стеклообразное, высокоэластическое) и природу самой алкильной группы (гибкий/жесткий заместитель). Необходимо отметить, что схожая тенденция ранее была описана для газопроницаемости данных полимеров [7].

Полимеры с метильной и этильной группами характеризуются максимальной жесткостью полимерных цепей (самыми высокими температурами стекло-

вания, см. таблицу) и большим свободным объемом. Казалось бы, высокая пористость должна способствовать достижению меньших значений диэлектрической проницаемости, однако наличие большого свободного объема может способствовать появлению подвижности заместителей и, таким образом, поляризации диполей под действием переменного поля. В свою очередь увеличение длины заместителя приводит как к снижению пористости (удельной поверхности, см. таблицу), так и к изменению состояния полимеров со стеклообразного на высокоэластическое, что принципиально сказывается как на FFV в полимере и подвижности основных цепей/сегментов полимерных цепей, так и на диэлектрических свойствах. Влияние физического состояния полимера на диэлектрическую проницаемость хорошо видно из зависимостей ϵ' от температуры при фиксированной частоте (рис. 1, *a*). В случае аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов), характеризующихся высокими температурами стеклования (PMeNB, PEtNB, PBuNB), диэлектрическая проницаемость незначительно зависит от температуры. В то же время для полимеров с более длинными заместителями в боковых цепях (гексилными, децильными и особенно тетрадецильными группами) изменения ϵ' от температуры более существенны [трехмерные диаграммы диэлектрических свойств аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов): диэлектрической проницаемости, частоты и температуры; диэлектрических потерь, частоты и температуры — представлены на рис. 1–5 в Дополнительных материалах]. Аналогичная тенденция наблюдается и при рассмотрении зависимости ϵ' от частоты при

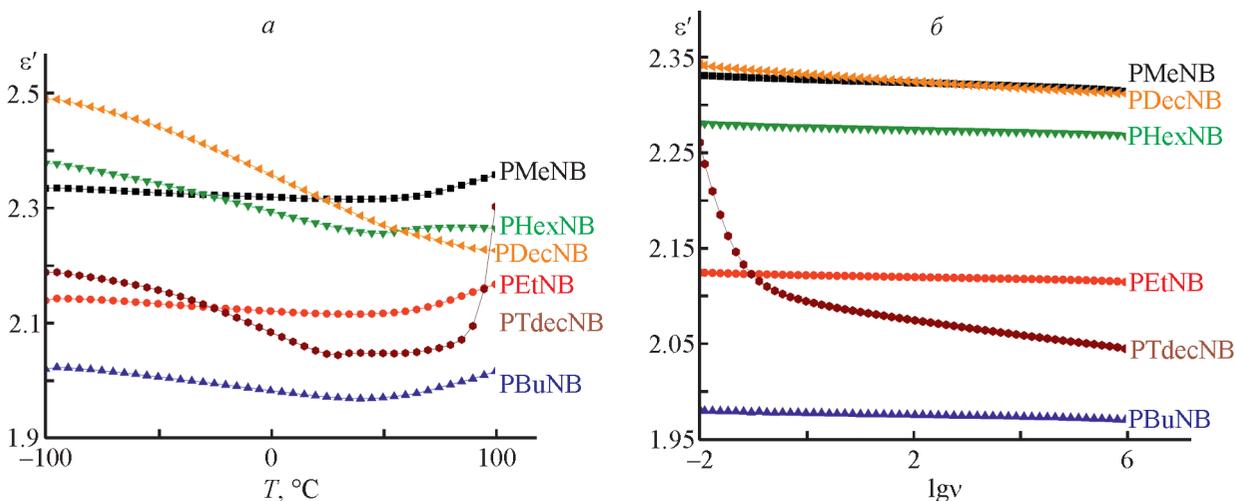


Рис. 1. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов): от температуры при частоте 1 МГц (*a*), от частоты электрического поля при 25°C (*б*).

PMeNB — поли(5-метилнорборнен), PEtNB — поли(5-этилнорборнен), PBuNB — поли(5-*n*-бутилнорборнен), PHexNB — поли(5-*n*-гексилнорборнен), PDecNB — поли(5-*n*-децилнорборнен), PTdecNB — поли(5-*n*-тетрадецилнорборнен).

Свойства аддитивных поли(5-н-алкил-2-норборненов)

Полимер	Плотность, г·см ⁻³	Доля свободного объема FFV, %	Температура стеклования T _с , °С	Удельная поверхность, ^д м ² ·г ⁻¹	Межплоскостное расстояние, ε·Å		Относительная диэлектрическая проницаемость ^ж ε'	Диэлектрические потери ^ж ε''·10 ⁴	Тангенс угла диэлектрических потери ^ж tgδ·10 ⁴
					d ₁	d ₂			
Полинорборнен	1.070–1.096 ^а [5]	6–12 [5]	>350	64 [7]	8.2 [7]	4.6 [7]	2.20 [5]	—	—
Поли(5-метилнорборнен)	0.905 ^б [7]	26 [7]	243 ^в [6]	503 [7]	9.2 [7]	4.8 [7]	2.31 [6]	20.3 [6]	8.8 [6]
Поли(5-этилнорборнен)	0.932 ^б [7]	23 [7]	246 ^в	563 [7]	9.9 [7]	4.9 [7]	2.11	12.0	5.7
Поли(5-н-бутилнорборнен)	0.953 ^б [7]	19 [7]	218 ^в	<10 [7]	11.7 [7]	4.6 [7]	1.97	13.6	6.9
Поли(5-н-гексилнорборнен)	0.965 ^а [10]	16 [10]	196 ^в	<10 [7]	13.7 [7]	4.6 [7]	2.27	10.9	4.8
Поли(5-н-децилнорборнен)	0.946 ^а [10]	16 [10]	140 ^в [7]	<10 [7]	19.4 [7]	4.5 [7]	2.31	16.7	7.2
Поли(5-н-тетрадецилнорборнен)	0.925 ^а [7]	16 [7]	-33 ^г [7]	—	23.2 [7]	4.5 [7]	2.04	38.3	18.7

Пр и м е ч а н и е. а — измерено в метаноле методом гидростатического взвешивания; б — геометрическая плотность; в — определено методом динамического механического анализа; г — определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии; д — удельная поверхность полимеров определена методом Брунауэра–Эммета–Теллера; е — межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле Брэгга–Вульфа; ж — диэлектрические свойства приведены для частоты электрического поля 1 МГц и температуры 25°C; «←» — нет данных.

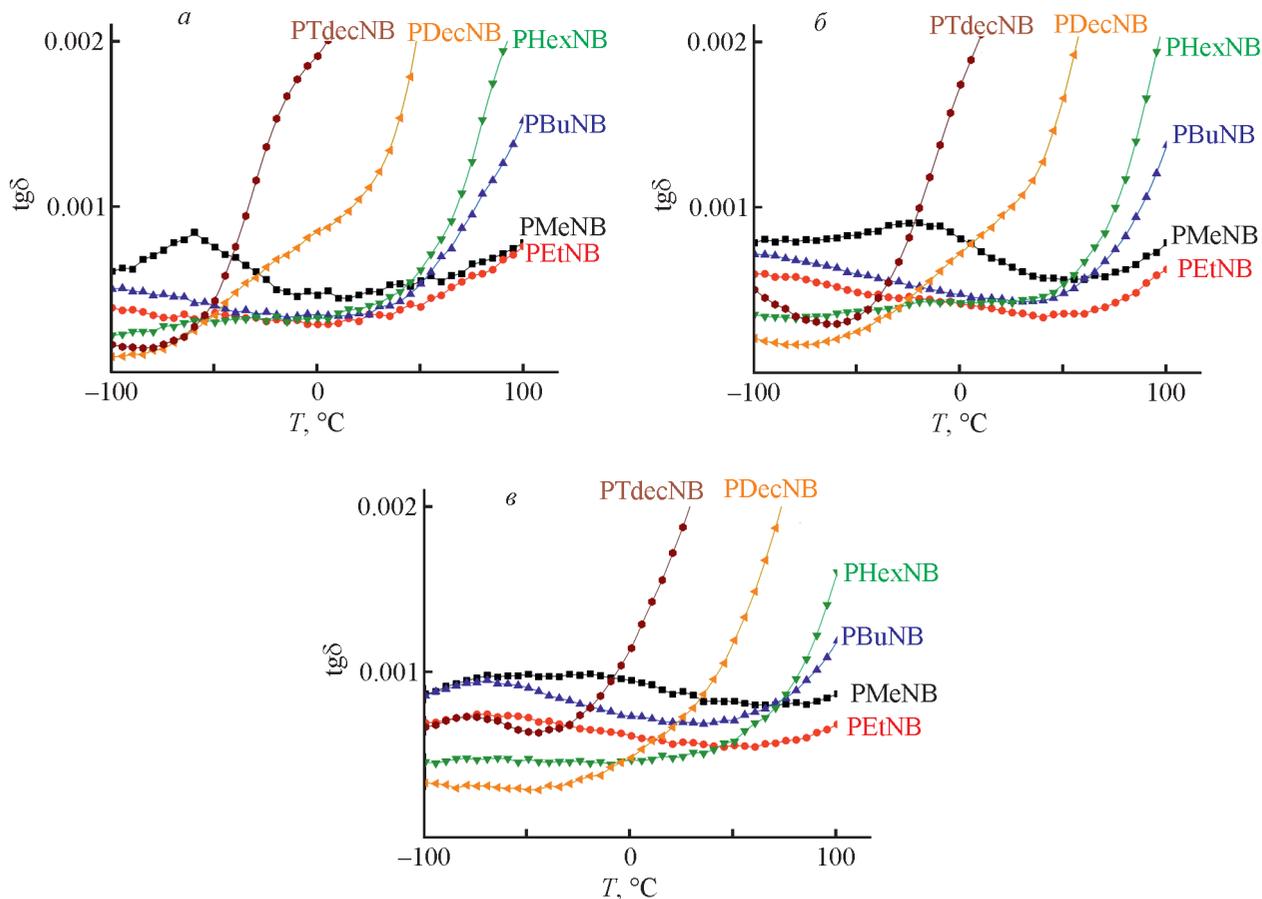


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов) от температуры при частотах 100 Гц (а), 10 кГц (б) и 1 МГц (в).

PMeNB — поли(5-метилнорборнен), PEtNB — поли(5-этилнорборнен), PBuNB — поли(5-н-бутилнорборнен), PHexNB — поли(5-н-гексилнорборнен), PDecNB — поли(5-н-децилнорборнен), PTdecNB — поли(5-н-тетрадецилнорборнен).

фиксированной температуре для данных полимеров: ϵ' полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, практически во всем исследованном частотном диапазоне оставалась постоянной, в случае полимера PTdecNB, находящегося в высокоэластическом состоянии, значения ϵ' снижались с увеличением частоты. Таким образом, полимером с наименьшим значением диэлектрической проницаемости в интервале температур $-100 \div +100^\circ\text{C}$ при частотах от 0.01 до 10^6 Гц является PBuNB (рис. 1).

Для всех синтезированных полинорборненов характерны низкие значения диэлектрических потерь ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-4}) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} , см. таблицу, рис. 2) в большей части диапазона частот и температур, в котором исследованы свойства полимеров. Однако в случае полимеров с длинными алкильными заместителями (гексильными, децильными и тетрадецильными) наблюдалось значительное увеличение ϵ'' и $\text{tg}\delta$ в области низких частот и высоких температур (рис. 1–5 в Дополнительных ма-

териалах), что, по-видимому, связано с «размораживанием» основных цепей полимеров при температурах, близких к T_c . При этом более резкое увеличение ϵ'' и $\text{tg}\delta$ отмечалось для полимера с более длинными заместителями в боковых цепях (PTdecNB). В то же время в случае полинорборненов с относительно небольшой длиной алкильных заместителей (до C_4H_9) диэлектрические потери оставались достаточно низкими во всем рассмотренном диапазоне частот и температур.

Выводы

Показано существование зависимости диэлектрической проницаемости от строения аддитивных поли(5-*n*-алкилнорборненов), в частности от природы бокового алкильного заместителя. Зависимость диэлектрической проницаемости изучаемых полимеров от длины алкильных заместителей определяется долей свободного объема, фазовым состоянием полимера и гибкостью алкильного заместителя. Среди

исследованных полимеров наиболее целесообразным представляется использование аддитивного поли(5-н-бутилнорборнена) в качестве диэлектрического материала, он может представлять несомненный интерес как материал для межслойных диэлектриков в современных транзисторах. Данный полимер характеризуется оптимальной комбинацией свойств — синтетической доступностью, низкой относительной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' < 2.0$), малыми диэлектрическими потерями в широком температурном и частотном диапазоне, высокой термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением благодаря отсутствию полярных групп, а также высокой температурой стеклования.

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 о вкладе авторов

А. И. Возняк — синтез полимеров, изготовление полимерных пленок, иллюстрации; И. В. Лунев и А. А. Галиуллин — проведение исследований диэлектрических свойств, анализ диэлектрических релаксационных процессов; М. В. Бермешев — анализ экспериментальных данных.

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>

Галиуллин Артур Альбертович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4872-1486>

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] 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>
- [4] Борисова Т. И., Михайлов Г. П., Котон М. О диэлектрической проницаемости полимеров в стеклообразном состоянии // *Высокомолекуляр. соединения.* 1969. Т. 11. С. 1140–1144.
- [5] 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)
- [6] Возняк А. И., Лунев И. В., Бермешев М. В. Диэлектрические свойства аддитивного поли(5-метилнорборнена) // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. С. 1476–1482. <https://doi.org/10.31857/S0044461822110123> [Woznyak A. I., Lunev I. V., Bermeshev M. V. Dielectric properties of addition poly(5-methylnorbornene) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 1817–1822. <https://doi.org/10.1134/S1070427222120084>]
- [7] 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. Membrane Sci.* 2022. V. 641. ID 119848. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119848>
- [8] 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 // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 6859–6866. <https://doi.org/10.1039/C3DT32860K>
- [9] 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. Membrane Sci.* 2015. V. 474. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.043>
- [10] 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)