

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАТЕЗИСНОГО И АДДИТИВНОГО ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-ЦИКЛОГЕКСИЛ-2-НОРБОРНЕНА

© М. А. Зоткин¹, А. И. Возняк¹, Д. А. Алентьев¹, 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 30 ноября 2023 г.

После доработки 17 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Изучены диэлектрические свойства изомерных стеклообразных полимеров на основе 5-циклогексил-2-норборнена, синтезированных по метатезисной и аддитивной схемам, в широком диапазоне частот электрического поля (0.1–1·10⁶ Гц) и температур (–100÷+200°С). Показано, что для этих полимеров характерны близкие значения диэлектрической проницаемости (2.28–2.29 при частоте электрического поля 1 МГц и температуре 25°С) и невысокие значения диэлектрических потерь, обусловленные диполь-сегментальными потерями. Анализ мнимой части диэлектрического спектра показал, что для аддитивного полимера характерен один релаксационный процесс, а для метатезисного — три, связанные как с кооперативным сегментальным движением основных цепей, так и с изменением конформации циклогексильного заместителя и локальным движением в мономерных звеньях.

Ключевые слова: полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью; аддитивные полимеры; 5-циклогексил-2-норборнен; метатезисные полимеры; полинорборнен; диэлектрические свойства; диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0044461823070034; EDN: SWMPZL

Развитие новых технологий в микроэлектронике связано с увеличением скорости работы транзисторов и уменьшением их размера. За последние десятилетия размер применяемых в микроэлектронике транзисторов уменьшился с 1 мм до десятков нанометров, что позволило увеличить рабочую частоту процессоров с 66 МГц до нескольких ГГц [1]. Дальнейшее увеличение плотности транзисторов в интегральных схемах ограничивается возникновением паразитной емкости, которая связана с возникновением наведенных токов в проводниках вблизи линий активного сигнала и приводит к нестабильной работе устройств. Влияние этого эффекта зависит от свойств изоляционного материала и может быть снижено при использовании изоляционных материалов с более низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ').

Сложные технологические процессы изготовления микрочипов предъявляют строгие требования к новым изоляционным материалам [2]. Во-первых, материал должен обладать низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' < 2.5$), что позволит, с одной стороны, увеличить плотность транзисторов на микрочипе, а с другой — увеличить скорость передачи сигнала. Во-вторых, материал должен обладать высокой термической стабильностью. Устойчивость диэлектрического материала к воздействию высоких температур позволит избежать изменения технологических процессов, включающих стадию отжига изделия при высоких температурах. В-третьих, материал должен обладать низким влагопоглощением, поскольку вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью, что в случае высокого влагопоглощения приводит к

заметному росту диэлектрической проницаемости материала в целом. Современные методы макромолекулярного дизайна позволяют разрабатывать полимерные материалы, которые способны удовлетворять вышеописанным требованиям. Полученные ранее корреляции между структурой полинорборненов и соответствующими свойствами позволяют рассматривать полинорборнены в качестве перспективных изоляционных материалов в микроэлектронике.

Высокие значения пористости и доли свободного объема (FFV) полимеров являются одними из ключевых параметров, обеспечивающих низкую диэлектрическую проницаемость полимерных материалов. Увеличение пористости/доли свободного объема приводит, как правило, к снижению диэлектрической проницаемости, поскольку приводит к увеличению содержания в полимере воздуха, который характеризуется низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 1$). Роста FFV полимера можно добиться либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных заместителей [3, 4]. Одновременное введение в полимер объемных заместителей и создание жестких основных цепей может привести к синергическому эффекту. Этот же подход используется при создании мембранных материалов для газоразделения. Так, на примере полинорборненов показана возможность регулировать долю свободного объема материала путем введения объемных заместителей [5–7]. Еще одним способом снизить диэлектрическую проницаемость материала является уменьшение количества полярных групп в полимере, что снижает его способность к поляризации [8]. Так, для незамещенного аддитивного полинорборнена характерна достаточно низкая величина диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = 2.2$), что связывают с наличием жесткой основной цепи и отсутствием полярных групп в структуре полимера [9].

Ранее нами была проведена оценка влияния структуры основной цепи и строения карбоциклических заместителей на пористость и долю свободного объема серии полинорборненов [5]. Было показано, что метатезисные полинорборнены с карбоциклическими заместителями обладают существенно более низкой удельной поверхностью по Брунауэру–Эммету–Теллеру, чем полимеры, полученные по аддитивной схеме из тех же мономеров. При этом доли свободного объема в таких полимерах различаются не столь значительно, а в ряде случаев оказываются близкими. Для оценки влияния строения основной цепи незамещенного полинорборнена на диэлектрическую проницаемость были выбраны два изомерных полимера — аддитивный и метатезисный полимеры на

основе 5-циклогексил-2-норборнена. Необходимо отметить, что диэлектрические свойства полинорборненов остаются малоизученными, например [10, 11], что затрудняет установление корреляций структура–свойства для данного класса полимеров.

Цель работы — оценка диэлектрических свойств двух полимеров — аддитивного (AP-NBCy) и метатезисного (MP-NBCy) поли(5-циклогексил-2-норборнена) как потенциальных полимерных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью.

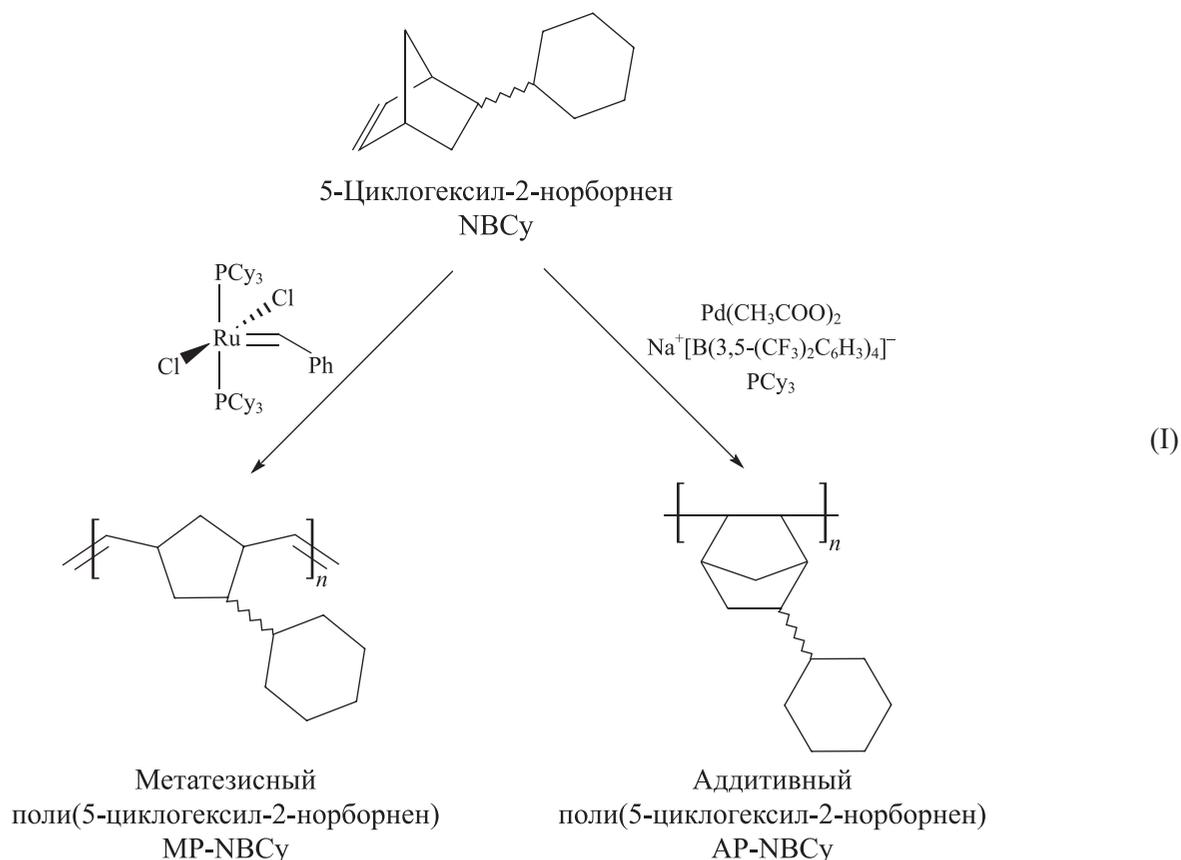
Экспериментальная часть

Необходимые для исследований аддитивный и метатезисный поли(5-циклогексил-2-норборнен) были синтезированы по методике [5]. Аддитивный полимер получен в присутствии каталитической системы, содержащей Pd(OAc)₂ (ацетат палладия)/NaBArF (тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия)/PCy₃ (трициклогексилфосфин), а метатезисный поли(5-циклогексил-2-норборнен) синтезирован на катализаторе Граббса 1-го поколения (I).

Ацетат палладия [Pd(OAc)₂, >98%, Merck, кат. номер 8.18056], тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBArF, >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCy₃, >95%, Merck, кат. номер 261971), катализатор Граббса первого поколения (97%, Merck, кат. номер 279726), винилэтиловый эфир (99%, стабилизированный 0.1% KOH, Merck, кат. номер 422177), 2,2'-метиленис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) (>95%, Merck, кат. номер 413135) 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) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») использовали без дополнительной очистки.

Пленки на основе полинорборненов изготавливали методом полива по методике [12], 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»).

Диэлектрические измерения проводили в диапазоне частот 0.1 Гц–1 МГц в интервале температур –100÷+200°C на диэлектрическом спектро-



метре 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 0.005 мм. Точность измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\pm 3\%$. Методика температурного эксперимента была следующей: 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 $-100 \div +200^\circ\text{C}$ с шагом 5°C .

Обсуждение результатов

Два изомерных полимера на основе 5-циклогексил-2-норборнена были синтезированы полимериза-

цией 5-циклогексил-2-норборнена по аддитивной и метатезисной схемам. Структуры данных полимеров различаются строением основных цепей. В случае метатезисного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (MP-NBCu) основные цепи являются ненасыщенными и более гибкими. Основные цепи аддитивного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (AP-NBCu) насыщенные и более жесткие. Такое различие в строении основных цепей приводит к тому, что метатезисный полимер характеризуется более низкой температурой стеклования, чем аддитивный полимер (см. таблицу). Кроме того, большая гибкость основных цепей приводит к более низкой пористости. Так, например, удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) аддитивного полимера (AP-NBCu) около 480 м 2 ·г $^{-1}$, в то время как данная величина метатезисного полимера (MP-NBCu) менее 10 м 2 ·г $^{-1}$ (см. таблицу). В свою очередь оценка свободного объема по методу Бонди дает для данных двух изомерных полимеров значения FFV, различающиеся не столь сильно (18 и 19%). Такая разница в оценке свободного объема двумя разными методами связана прежде всего с тем, что методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определяется свободный объем, доступный для молекул азота. По

Свойства некоторых полинорборненов

Полимер	Плотность, ^а г·см ⁻³	Доля свободного объема FFV, ^б %	Температура стеклования T _с , ^в °C	Общий объем пор, ^г см ³ ·г ⁻¹	Удельная поверхность, ^г м ² ·г ⁻¹	Диэлектрическая проницаемость ^д ε'	Диэлектрические потери ^д ε''·10 ⁴	Тангенс угла диэлектрических потерь ^д tgδ·10 ⁴
Аддитивный полинорборнен AP-NB	1.070–1.096 ^а [9]	6–12 [9]	>300	0.60 [13]	64 [13]	2.20 [9]	—	—
Метатезисный полинорборнен MP-NB	0.999 [14]	15 [14]	41 [15]	—	—	>5.0 [16]	—	500 [16]
Аддитивный поли(5-циклогек- сил-2-норборнен) AP-NBCy	0.978 [5]	19 [5]	>300 [5]	0.84 [5]	480 [5]	2.29	20.1	8.8
Метатезисный поли(5-циклогек- сил-2-норборнен) MP-NBCy	0.956 [5]	18 [5]	64 [5]	0.017 [5]	<10 [5]	2.28	0.28	0.12

Пр и м е ч а н и е. а — измерено в метаноле методом гидростатического взвешивания; б — доля свободного объема, рассчитанная по методу [17]; в — определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии; г — общий объем пор и удельная поверхность полимеров определены методом Брунауэра–Эммета–Теллера; д — диэлектрические свойства приведены для частоты электрического поля 1 МГц и температуры 25°C; «—» — нет данных.

методу Бонди оценивается весь свободный объем в полимере без учета размера зонда. Оба полимера, согласно данным метода рентгенофазового анализа, являются аморфными. Отсутствие кристалличности в исследуемых полимерах также было подтверждено с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии [5].

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля при 25°C для AP-NBCy и MP-NBCy выражена незначительно (рис. 1, а). Диэлектрические проницаемости данных полимеров близки и составляют 2.28–2.32. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для обоих полимеров имеют экстремумы (рис. 1, б). При низких температурах наблюдается ожидаемое постепенное снижение диэлектрической проницаемости от температуры, при этом для метатезисного полимера данная зависимость является более выраженной. С дальнейшим ростом температуры (например, выше +50°C при частоте 1 МГц) начинают реализовываться релаксационные процессы, связанные как с локальным движением структурных фрагментов мономерных звеньев и боковых цепей, так и с кооперативным сегментальным движением основных цепей полимера. Так, диэлектрическая проницаемость AP-NBCy минимальна при 52–57°C, а в случае MP-NBCy наблюдаются два минимума — один при 52–55, второй — при 132–137°C и максимумы при 77–80 и 185°C (данные переходы более подробно рассмотрены в следующем разделе).

Диэлектрическая проницаемость аддитивного полимера менее подвержена влиянию изменения частоты и температуры, чем ϵ' метатезисного поли(5-ци-

клогексил-2-норборнена) (рис. 2). Диэлектрические потери данных полимеров определяются главным образом дипольно-сегментальными потерями. Для обоих полимеров $\text{tg}\delta$ при 1 МГц менее $1 \cdot 10^{-3}$, что позволяет рассматривать оба данных полимера как потенциальные высокочастотные диэлектрики. Более высокое значение $\text{tg}\delta$ для AP-NBCy, характеризующегося значительно более высокой температурой стеклования по сравнению с изомерным полимером MP-NBCy, может быть связано с наличием следов каталитической системы в данном полимере. Положение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ для обоих полимеров с увеличением частоты смещается в область более высоких температур (рис. 3). При этом для MP-NBCy, характеризующегося более низкой температурой стеклования, наблюдается более существенный рост величины $\text{tg}\delta$ с температурой, что связано с развитием тепловой поляризации вблизи температуры стеклования и низких частот.

На трехмерной диаграмме мнимой части диэлектрического спектра образца AP-NBCy (рис. 4, а) наблюдается один релаксационный процесс. В качестве приближения использовались функция Коула–Коула и функция Джоншера, которая описывает процессы, выходящие за частотное окно измерений (1) [18, 19]. На трехмерной диаграмме мнимой части диэлектрического спектра MP-NBCy (рис. 4, б) наблюдаются три релаксационных процесса, для расчета данных процессов использовалась суперпозиция трех функций Коула–Коула и функция Джоншера (2).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} + B(i\omega\tau)^{n-1}, \quad (1)$$

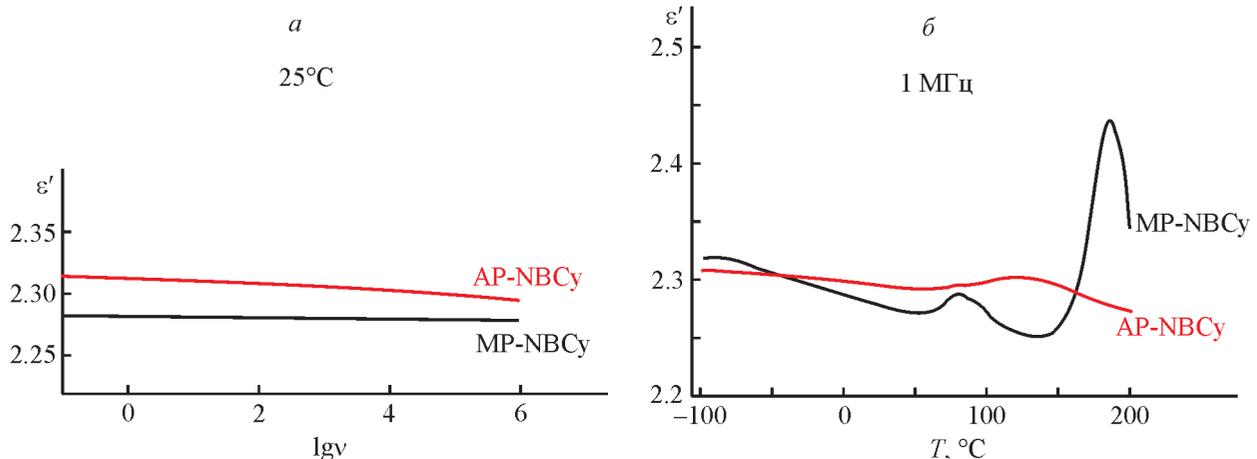


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости аддитивного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (AP-NBCy) и метатезисного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (MP-NBCy) от частоты электрического поля при 25°C (а), от температуры при частоте электрического поля 1 МГц (б).

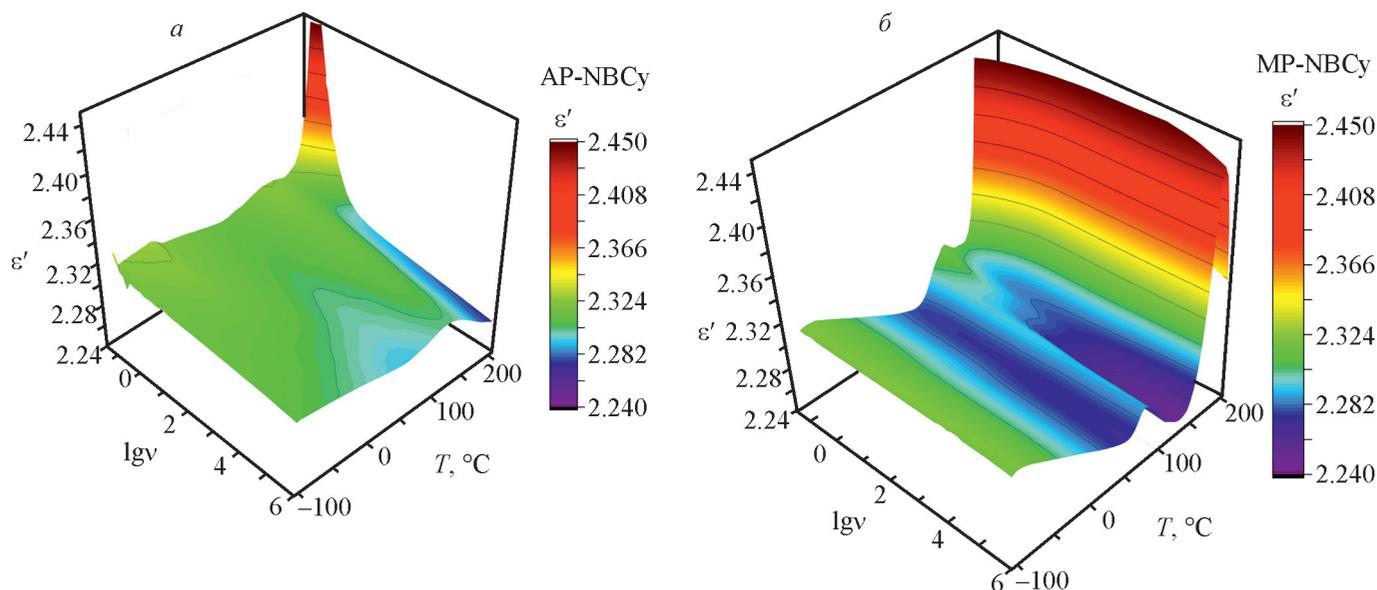


Рис. 2. Трехмерные диаграммы диэлектрической проницаемости, частоты и температуры аддитивного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (AP-NBCy) (а) и метатезисного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (MP-NBCy) (б).

$$\begin{aligned} \epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \\ + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2}} + \frac{\Delta\epsilon_3}{1 + (i\omega\tau_3)^{\alpha_3}} + B(i\omega)^{n-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где ϵ' и ϵ'' — реальная и мнимая части комплексной проницаемости ϵ^* ; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω — угловая частота; $\Delta\epsilon$, τ , α — амплитуда процесса релаксации,

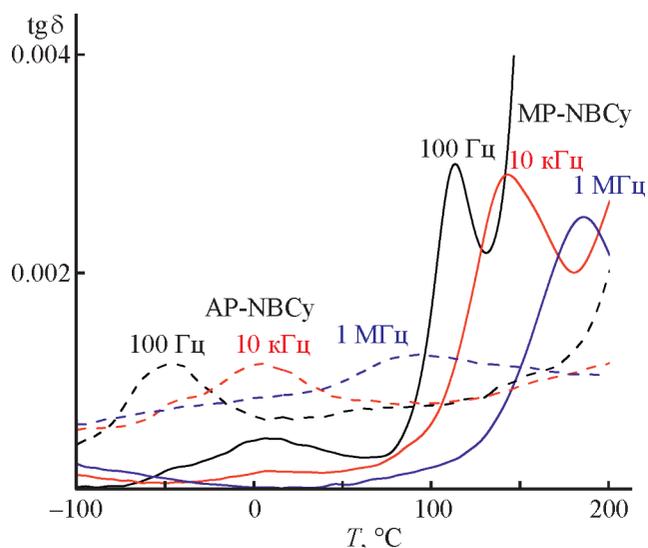


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры при различных частотах электрического поля аддитивного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (AP-NBCy) и метатезисного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (MP-NBCy).

период переориентации диполей и параметр функции Коула–Коула соответственно; B — вклад функции Джоншера; $0 < n \leq 1$ — параметр функции; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ — диэлектрическая константа для вакуума.

На графиках зависимости времени релаксации τ рассматриваемых процессов от температуры в координатах Аррениуса (рис. 5) релаксационный процесс 1 (рис. 4) для обоих образцов имеет линейный характер. Это позволяет предположить активационный механизм релаксации и рассчитать энергию активации ΔE процесса диэлектрической релаксации по закону Аррениуса:

$$\tau = \frac{hN_A}{RT} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, R — газовая постоянная, N_A — число Авогадро. Значения ΔE вычисляются из наклона зависимости $\ln \tau$ от $1/T$.

Зависимости процессов имеют близкие параметры, угол наклона, энергия активации ΔE процесса 1 образца AP-NBCy составляет $46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, для MP-NBCy — $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Процесс 2 образца MP-NBCy также является линейным, однако угол наклона зависимости отличается от предыдущих, $\Delta E = 29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Линейная зависимость τ от $1/T$ свидетельствует о некооперативном механизме релаксации обоих этих процессов, т. е. данные процессы связаны с локальной перестройкой фрагментов полимерных цепей [например, изменение конформации циклогексанового кольца (кресло–ванна–кресло),

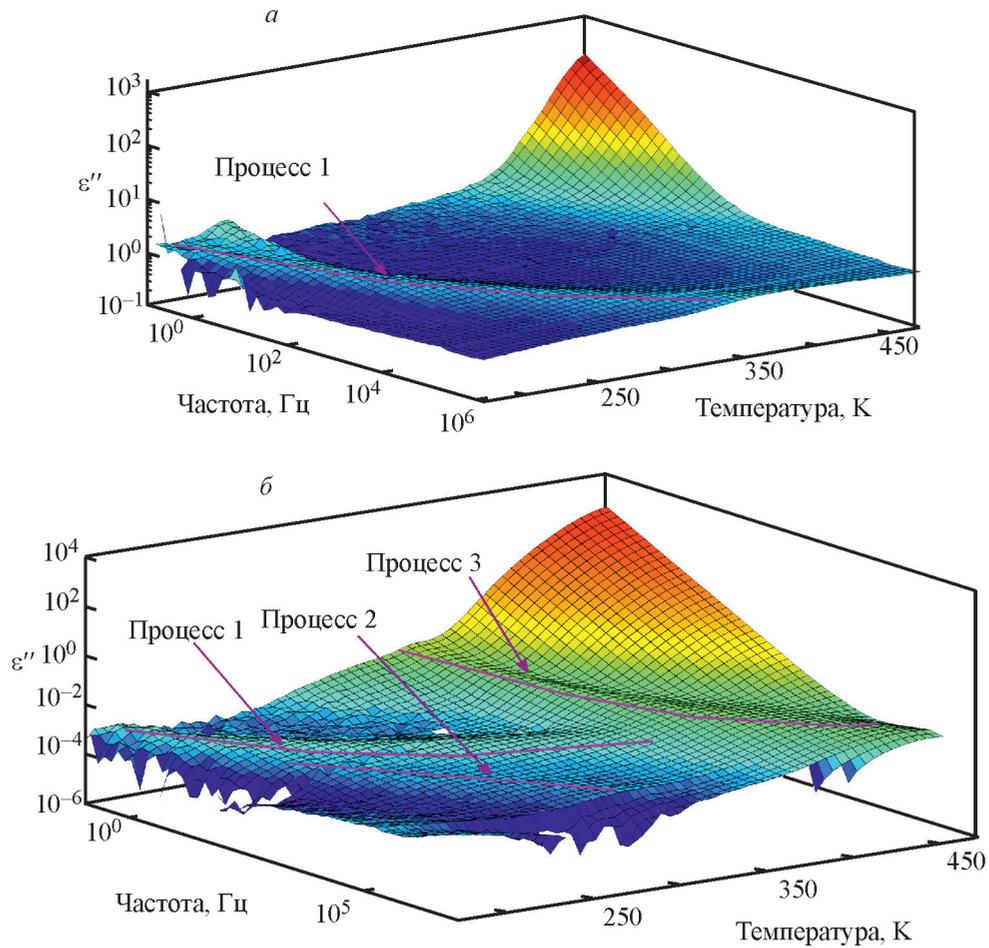


Рис. 4. Трехмерные диаграммы мнимой части диэлектрического спектра аддитивного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (AP-NBCy) (а) и метатезисного поли(5-циклогексил-2-норборнена) (MP-NBCy) (б).

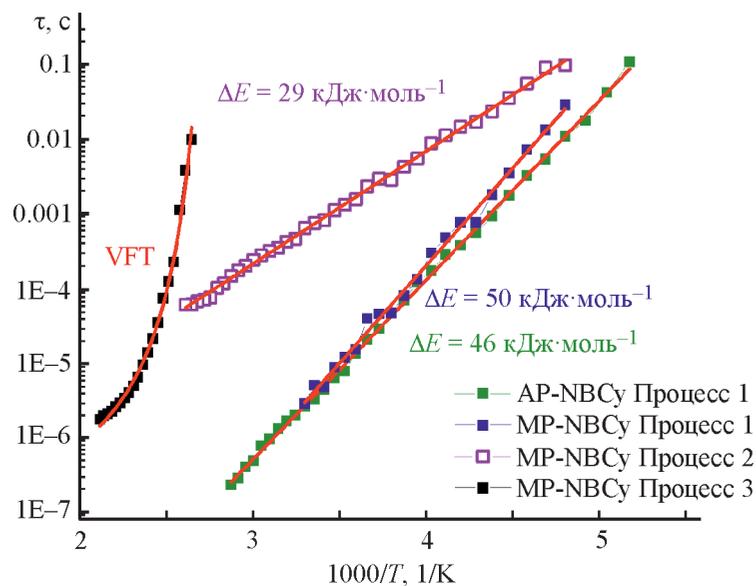


Рис. 5. Зависимости времени релаксации τ от температуры в координатах Аррениуса для релаксационных процессов; AP-NBCy — аддитивный поли(5-циклогексил-2-норборнен), MP-NBCy — метатезисный поли(5-циклогексил-2-норборнен); ΔE — энергия активации; VFT — уравнение Фогеля–Фулчера–Таммана.

вращение (частичное вращение) мономерного звена относительно основной цепи и др.] [20]. Близкие значения энергии активации процесса 1 для МР-NBCu и АР-NBCu, а также реализация данного процесса в обоих полимерах в близком температурном диапазоне позволяют сделать вывод, что этот процесс соответствует протеканию релаксации боковых заместителей, в частности, изменению конформаций циклогексильного заместителя (энергия активации перехода кресло–ванна для циклогексана составляет $43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).^{*} Процесс 2 с учетом довольно низкой величины энергии активации данного процесса связан с вращением мономерного звена вокруг С=C-связей основной цепи метатезисного полимера МР-NBCu, что не может быть реализовано в случае аддитивного полимера АР-NBCu.

Процесс 3 соответствует кооперативному сегментальному движению основных цепей исследуемого метатезисного полимера, т. е. переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Данный процесс для образца МР-NBCu нелинеен в координатах Аррениуса и описывается уравнением Фогеля–Фулчера–Тамманна (VFT) [21]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT}{T - T_c}\right), \quad (4)$$

где T_c — температура стеклования; D и τ_0 — константы, зависящие от материала.

Аппроксимация зависимости процесса 3 проводилась методом наименьших квадратов [22], в результате получено значение температуры стеклования, равное 74°C . По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, полученным ранее, температура стеклования этого полимера имеет сопоставимое значение: 64°C [5]. В свою очередь линейный характер зависимости в координатах VFT свидетельствует об определяющей роли свободного объема в механизме данного релаксационного процесса вблизи T_c .

Выводы

В результате исследований диэлектрических свойств метатезисного и аддитивного полимеров 5-циклогексил-2-норборнена показано, что соответствующий аддитивный полимер обладает комплексом перспективных свойств как потенциальный материал с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 2.5$), высокими температурами стеклования и разложения, а

также низким влагопоглощением благодаря углеводородной природе мономерных звеньев. На примере изомерных полимеров на основе 5-циклогексил-2-норборнена установлено, что строение основной цепи замещенных полинорборненов оказывает несущественное влияние на диэлектрическую проницаемость в области невысоких температур и в широком частотном диапазоне. Изменения диэлектрической проницаемости от температуры и частоты в случае аддитивного полимера 5-циклогексил-2-норборнена, характеризующегося более высокой температурой стеклования, менее значительные по сравнению с изомерным метатезисным полимером. В случае метатезисного полимера 5-циклогексил-2-норборнена наблюдаются три релаксационных процесса, соответствующие кооперативному сегментальному движению основных цепей, а также изменению конформации циклогексильного заместителя и локальным движениям в мономерных звеньях. Таким образом, с помощью метода диэлектрической спектроскопии установлен механизм конформационной подвижности полимерных цепей в исследованных полинорборненах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3. Диэлектрические измерения проводились за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. А. Зоткин — синтез полимеров, изготовление полимерных пленок; Д. А. Алентьев — синтез полимеров, изготовление полимерных пленок; А. И. Возняк — обработка данных, иллюстрации; И. В. Лунев и А. А. Галиуллин — проведение исследований диэлектрических свойств, анализ диэлектрических релаксационных процессов; М. В. Бермешев — интерпретация результатов исследования.

Информация об авторах

Зоткин Максим Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8034-9952>

^{*} Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic chemistry. 2nd Ed. Oxford Acad., 2012. P. 373.

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>

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

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

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

Список литературы

- [1] Xie M., Sun Q., Fan W., Xia S., Fu W. Research progress on porous low dielectric constant materials // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. V. 139. ID 106320. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106320>
- [2] Wang L., Liu C., Shen S., Xu M., Liu X. Low dielectric constant polymers for high speed communication network // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3. P. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.10.001>
- [3] 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>
- [4] 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>
- [5] Zotkin M. A., Alentiev D. A., Shorunov S. V., Sokolov S. E., Gavrilova N. N., Bermeshev M. V. Microporous polynorbornenes bearing carbocyclic substituents: Structure-property study // *Polymer.* 2023. V. 269. ID 125732. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125732>
- [6] Dujardin W., Van Goethem C., Steele J. A., Roeffaers M., Vankelecom I.F.J., Koeckelberghs G. Polyvinylnorbornene gas separation membranes // *Polymers.* 2019. V. 1. ID 704. <https://doi.org/10.3390/polym11040704>
- [7] 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>
- [8] 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>
- [9] 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)
- [10] 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>].
- [11] Owusu F., Tress M., Nüesch F. A., Lehner S., Opris D. M. Synthesis of polar polynorbornenes with high dielectric relaxation strength as candidate materials for dielectric applications // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 998–1006. <https://doi.org/10.1039/D1MA00704A>
- [12] 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-trimethylsilyltrimethylsilyl-7) and substituted calixarenes // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 474. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.043>
- [13] 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>
- [14] Morontsev A. A., Zhigarev V. A., Nikiforov R. Yu., Belov N. A., Gringolts M. L., Finkelshtein E. Sh., Yampolskii Yu. P. A new approach to improvement of gas permeation properties of olefin metathesis derived poly(norbornenes): Gem-difluorocyclopropanation of backbone double bonds // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.020>
- [15] Белов Н. А., Грингольц М. Л., Моронцев А. А., Старанникова Л. Э., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. Газотранспортные свойства эпоксициклованных метатезисных полинорборненов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2017. Т. 59. С. 365–375. <https://doi.org/10.7868/S2308113917050023> [Belov N. A., Gringolts M. L., Morontsev A. A., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh. Gas-transport properties of epoxidated metathesis polynorbornenes // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. P. 560–569. <https://doi.org/10.1134/S1560090417050025>].

- [16] *Yalçınkaya E. E.* Polynorbornene/MMT nanocomposites via surface-initiated ROMP: Synthesis, characterization, and dielectric and thermal properties // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 749–757. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7756-0>
- [17] *Askadskii A. A.* Computational materials science of polymers. Cambridge Int. Sci. Publ. Ltd, 2003. P. 16.
- [18] *Lunev I., Greenbaum (Gutina) A., Feldman Yu., Petrov V., Kuznetsova N., Averianova N., Makshakova O., Zuev Yu.* Dielectric response of hydrated water as a structural component of nanofibrillated cellulose (NFC) from different plant sources // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 225. ID 115217. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115217>
- [19] *Beilinson Y., Rassabina A., Lunev I., Faizullin D., Greenbaum A., Salnikov V., Zuev Yu., Minibayeva F., Feldman Yu.* The dielectric response of hydrated water as a structural signature of nanoconfined lichen melanins // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 22624–22633. <https://doi.org/10.1039/D2CP01383E>
- [20] *Бартнев Г. М., Симицына Г. М., Бартенева А. Г., Ломовская Н. Ю.* Природа β -процессов релаксации в полиметилметакрилате и их влияние на процесс α -релаксации и стеклование // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 1996. Т. 38. С. 1302–1307. <https://www.elibrary.ru/mowxlr>
- [21] *Wu X., Liu C., Zhu Z., Ngai K. L., Wang L. M.* Nature of the sub-rouse modes in the glass-rubber transition zone of amorphous polymers // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 3605–3610. <https://doi.org/10.1021/ma102897e>
- [22] *Axelrod N., Axelrod E., Gutina A., Puzenko A., Ishai P. B., Feldman Yu.* Dielectric spectroscopy data treatment: I. Frequency domain // *Meas. Sci. Technol.* 2004. V. 15. P. 755–764. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/4/020>
-