УДК 541.64 : 539.199 : 547.514.533.15

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГОМОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА И 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА

© 2019 г. Е. В. Бермешева^{*a,b,**}, А. И. Возняк^{*a*}, И. Л. Борисов^{*a*}, Н. П. Евлампиева^{*c*}, О. С. Везо^{*c*}, Г. О. Карпов^{*a*}, М. В. Бермешев^{*a,**}, А. Ф. Асаченко^{*a*}, М. А. Топчий^{*a*}, П. С. Грибанов^{*a*}, М. С. Нечаев^{*a,d*}, В. В. Волков^{*a*}, Е. Ш. Финкельштейн^{*a*}

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

^b Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова 119991 Москва, Трубецкая ул., 8, Россия

^сСанкт-Петербургский государственный университет 198504 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия ^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Воробьевы горы, 1, Россия

> * *e-mail: bmv@ips.ac.ru* Поступила в редакцию 08.10.2018 г. После доработки 19.11.2018 г. Принята к публикации 03.12.2018 г.

На основе промышленно доступного производного норборнена — 5-этилиден-2-норборнена — синтезирована серия из трех изомерных гомополимеров с различным строением основной цепи и изучено влияние строения цепи на газотранспортные свойства полинорборненов. Результаты исследования газотранспортных характеристик полимеров представлены вместе с данными по конформационным свойствам молекул аддитивных и метатезисных полинорборненов. На примере поли(5-этилиден-2норборнена) и поли(5-винил-2-норборнена) подтверждено влияние строения боковых заместителей на равновесную жесткость аддитивных полинорборненов.

DOI: 10.1134/S2308114719010035

введение

Норборнен и его производные предоставляют широкие возможности для дизайна и направленного синтеза полимеров с заданными свойствами, позволяя менять структуру мономерного звена, варьируя число и природу заместителей, а также строение основной цепи [1-4]. Эти преимущества в сочетании с высокой энергией напряжения норборненового фрагмента, обеспечивающей высокую полимеризационную активность норборненов, позволили создать ряд полимерных материалов, облалающих высокой прозрачностью [5-7]. низкой диэлектрической проницаемостью [8, 9], термической и химической стабильностью [10, 11]. Кроме того, они представляют интерес в качестве мембранных материалов для газоразделения углеводородов [12, 14] и выделения СО2 из промышленных газовых потоков [14, 15], первапорационного извлечения спиртов из водных растворов [16, 17], протонпроводящих мембран для топливных элементов [18-20], фоторезистов [21, 22] и т.д. Создание таких материалов стало результатом широких возможностей в получении разнообразных полинорборненов, позволивших установить важную взаимосвязь строения полимера с их свойствами, и на основе этих корреляций выработать стратегию по направленному синтезу полинорборненов с заданными свойствами. Например, для полинорборненов была продемонстрирована возможность направленного влияния на газопроницаемость и селективность разделения с помощью варьирования строения мономерного звена. В частности, было установлено, что введение объемных групп Ме₃Si приводит к росту газопроницаемости [23], а наличие групп (AlkO)₃Si (Alk – алкил) – к увеличению селективности газоразделения *н*-бутан/метан и CO₂/N₂ [14]. Не менее значительное влияние на газотранспортные свойства полинорборненов оказывает и строение полимерной цепи. В случае стеклообразных полинорборненов адлитивные полимеры являются более проницаемыми, чем их метатезисные изомеры [24]. В то же время для высокоэластических полинорборненов ситуация изменяется на противоположную [14]. Однако для норборненов помимо аддитивного и метатезисного возможен третий путь полимери-

зации – изомеризационная полимеризация, инициируемая источниками карбокатионов в комбинации с кислотами Льюиса, органическими пероксидами или анионами различной природы. Данное направление полимеризации приводит к другому типу основной цепи, существенно отличающемуся и от метатезисной и от аддитивной структуры [3, 4, 25–27]. Свойства этой группы полимеров практически не изучены из-за трудности их получения. Ранее было показано, что некоторые бифункциональные производные норборнена могут вовлекаться в катионную полимеризацию, протекающую с изомеризацией мономерного звена в процессе роста полимерной цепи, и приводящую к высокомолекулярным продуктам с требуемыми механическими свойствами [4]. Принимая во внимание полученные ранее данные о зависимости мембранных свойств полинорборненов от типа основной цепи, представлялось крайне интересным исследовать свойства группы полинорборненов, синтезированных по трем разным механизмам полимеризации. В настоящей работе представлены результаты по селективному синтезу и изучению свойств группы из трех изомерных полинорборненов (метатезисного, аддитивного и катионного полимеров на основе 5-этилиден-2норборнена). Проведенные исследования дали возможность впервые комплексно оценить влияние изомерных структур полинорборненов на их свойства. Кроме того, в работе для сравнения получен аддитивный полимер из изомера 5-этилиден-2-норборнена — 5-винил-2-норборнена. Это позволило дополнительно выявить влияние положения двойной связи в заместителе, определяющим жесткость основных цепей полимера, на газоразделительные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трис-(пентафторфенилборан) $B(C_6F_5)_3$ ("Aldrich") предварительно возгоняли в вакууме и использовали в виде 0.15 M раствора в толуоле. Pd-комплекс SIPrPd(cinn)Cl синтезировали согласно описанной методике [28]. Борат Na⁺[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_5)_4]⁻ (NaBARF, "J&K Scientific", Китай) и три(циклогексилфосфин) ("Acrus") применяли без предварительной очистки. 5-Этилиден-2-норборнен (ЭНБ) и 5-винил-2-норборнен (ВНБ) кипятили над натрием в атмосфере аргона, далее перегоняли в атмосфере аргона. Толуол, тетрагидрофуран абсолютировали над натрием и хранили над натриевой проволокой в аргоне. Каприловую кислоту ("Aldrich") перед использованием перегоняли в вакууме.

ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометрах "Bruker MSL-300". Для спектров ЯМР ¹Н частота регистрации составляла 300.13 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам CDCl₃ (7.24 м.д.) и C_6D_6 (7.15 м.д.).

ИК-спектры снимали при помощи ИК-микроскопа "HYPERION 2000 Bruker" сопряженного с фурье-спектрометром "IFS-66 v/s" методом отражения с поверхности.

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" марки TA-4000 с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора "Perkin-Elmer TGA-7" при скорости повышения температуры 10 град/мин.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки "на прохождение" (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали Си K_{α} -излучение ($\lambda = 0.154$ нм). Сканирование дифракционной картины проводили в "пошаговом режиме" с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^{\circ}$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Молекулярную массу измеряли методом ГПХ на хроматографе высокого давления "Waters", оснащенном рефрактометрическим детектором (колонка Microgel mix 1–5 мсм 500 мм × 7.7 мм Chrompack, растворитель – тетрагидрофуран, объем пробы 100 мкл, концентрация образцов 1 мг/мл). Калибровку осуществляли по полистирольным стандартам с $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$. Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в указанном диапазоне MM.

Для изучения газопроницаемости отливали пленки толщиной 100–120 мкм из 2–5%-ных растворов полимеров в толуоле. После испарения растворителя пленки вакуумировали 24 ч при комнатной температуре до постоянной массы. Коэффициенты проницаемости и диффузии через мембрану определяли методом Дайнеса–Баррера на прецизионной установке фирмы "Helmholtz-Zentrum Geesthacht", оборудованной датчиком давления фирмы "Baratron" с точностью до 10⁻⁷ атм и подробно описанной в работе [29]. Коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии.

Все операции по синтезу мономеров и их полимеризации осуществляли в атмосфере сухого аргона.

Катионная полимеризация 5-этилиден-2-норборнена

Полимеризацию проводили аналогично ранее разработанной методике [4]. Пример дан для мольного соотношения ЭНБ : $B(C_6F_5)_3$: $h-C_7H_{15}COOH = 1500$: 1 : 0.5. В ампулу, прогретую в вакууме и заполненную аргоном, помещали раствор $B(C_6F_5)_3$ в толуоле (0.28 мл, 4.2 × 10⁻² ммоль, 0.15 моль/л) и затем добавляли расчетное количество инициатора с помощью микрошприца ($h-C_7H_{15}COOH$, 3.4 мкл, 2.1 × 10⁻² ммоль). Смесь перемешивали, охлажда-

ли до -20° С и через несколько минут добавляли охлажденный до -25° С мономер (ЭНБ, 7.6 г, 63.3 ммоля). Полимеризацию останавливали через 20 мин добавлением этилового спирта, что вызывало осаждение и коагуляцию полимера. Продукт отфильтровывали, промывали этанолом, сушили в вакууме. После этого полимер заново растворяли в толуоле, переосаждали этанолом и сушили в вакууме при 80–90°С до постоянной массы (процедуру повторяли дважды). Выход 10% (0.75 г). $M_w = 3.8 \times 10^5$, $M_n = 1.03 \times 10^5$.

Спектры ЯМР и ИК, а также данные элементного анализа аналогичны опубликованным ранее для этого полимера [4].

Аддитивная полимеризация 5-этилиден-2-норборнена

Каталитическую смесь готовили путем смешения 0.001 М раствора (SIPr)Pd(cinn)Cl в толуоле, 0.006 М раствора NaBARF в толуоле и 0.003 М раствора PCy₃ в толуоле в количествах, обеспечивающих мольное соотношение компонентов в каталитической системе [Pd] : [B] : [P] = 1:5:2.

В стеклянную виалу последовательно загружали 1.15 мл (0.97 г, 8.06 ммоля) ЭНБ и 3.94 мл раствора каталитической смеси, мольные соотношения компонентов в реакционной массе [ЭНБ] : : [Pd] : [B] : [P] = 5000 : 1 : 5 : 2. Реакционную массу интенсивно перемешивали 1 мин и оставляли для полимеризации при 30°С в течение 1.5 ч.

Полученный полимер осаждали в этанол и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы, переосаждали из хлороформа этанолом и снова сушили в вакууме. Процедуру повторяли дважды.

Выделенный полимер ПЭНБ представлял собой белое твердое аморфное вещество. Выход 45%. $M_w = 1.7 \times 10^6$, $M_w/M_n = 2.9$.

ЯМР ¹Н (CDCl₃; δ, м.д.): 5.47–4.85 уш. м (1Н, C=C(H)CH₃), 3.07–0.71 уш. м (11Н).

ИК (ATR, см⁻¹): 809, 947, 979, 1029, 1103, 1163, 1199, 1264, 1377, 1432, 1456, 2837, 2857, 2889, 2912, 2943. Найдено: С 89.64, Н 10.06.

Для C₉H₁₂

вычислено: С 89.94, Н 10.06.

Аддитивная полимеризация 5-винил-2-норборнена

Каталитическую смесь готовили путем смешения 0.01 М раствора (SIPr)Pd(cinn)Cl в 1,2-дихлорэтане, 0.01 М раствора NaBARF в 1,2-дихлорэтане и 0.01 М раствора PCy₃ в 1,2-дихлорэтане в количествах, обеспечивающих мольное соотношение компонентов в каталитической системе [Pd]: [B]: [P] = 1:5:2.

В стеклянную виалу последовательно загружали 1.48 мл толуола и 0.2 мл (0.17 г, 1.4 ммоля) ВНБ, растворяя ВНБ в толуоле. Затем смешивали полученный раствор ВНБ и 1.12 мл раствора каталитической смеси в 1,2-дихлорэтане, мольное соотношение компонентов в реакционной массе [ВНБ]: : [Pd]: [B]: [P] = 1000: 1:5:2. Реакционную массу интенсивно перемешивали 1 мин и оставляли для полимеризации при 30°С в течение 3.5 ч.

Полученный полимер осаждали в этанол и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы, переосаждали из толуола этанолом и снова сушили в вакууме. Процедуру повторяли дважды.

Выделенный полимер ПВНБ представлял собой белое твердое аморфное вещество. Выход 83%. $M_w = 462 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.7$.

ЯМР ¹Н (CDCl₃; δ, м.д.): 4.99 уш. м (2H, C=CH₂), 5.89 уш. м (1H, CH=C), 2.60–0.75 уш. м (9H).

ИК (ATR, см⁻¹): 809, 905, 993, 1105, 1262, 1419, 1449, 1635, 2871, 2941, 3074.

Найдено: С 89.82, Н 10.18. Для С₉Н₁₂ вычислено: С 89.94, Н 10.06.

Изучение молекулярных свойств полинорборненов

Молекулярные свойства полинорборненов изучали в растворах хлороформа при 298 К с целью определения равновесной термодинамической жесткости их цепей. Для этого определяли абсолютную молекулярную массу методом статического светорассеяния [30] и характеристическую вязкость [η] образцов, полученных при вариации условий синтеза, влияющих на степень полимеризации мономера.

Статическое светорассеяние растворов исследовали на установке "PhotoCor Complex" ("Фотокор", Москва) с термостатированием в пределах ± 0.05 К, при длине волны $\lambda_0 = 445$ нм лазерного источника света с мощностью излучения 25 мВт. Интенсивность светорассеяния¹ в растворах измеряли в диапазоне углов рассеяния $\theta = 30^{\circ} - 140^{\circ}$. Рефрактометр "Abbemat WR/MW" с точностью определения показателя преломления ± 0.0001 ("Anton Paar", Австрия) использовали для определения инкремента показателя преломления dn/dc.

Средневесовую молекулярную массу оценивали, используя построение Зимма [30], которое при условии, что угол рассеяния $\theta \to 0$, соответствует уравнению Дебая

$$Hc/I(0,c) = 1/M_w + 2A_2c,$$
 (1)

где $H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4$ – постоянная рассеяния, n_0 – показатель преломления растворителя, dn/dc – инкремент показателя преломления рас-

¹ Измерение статического светорассеяния и инкрементов показателя преломления выполнено на оборудовании ресурсного центра Санкт Петербургского государственного университета "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники".

твора полимера, N_A — число Авогадро, c — концентрация полимера в растворе, I(0, c) — интенсивность рассеяния, определенная для каждой из концентраций раствора c при условии $\theta \rightarrow 0, A_2$ второй вириальный коэффициент.

Величину M_w получали из отрезка, отсекаемого зависимостью Hc/I(0, c) = f(c) на оси ординат при экстраполяции 1/I(q, c) к нулевому углу рассеяния. Из наклона зависимостей Hc/I(0, c) = f(c)получали значение второго вириального коэффициента A_2 .

Автоматизированный вискозиметр "Lovis-2000 M/ME" ("Anton Paar", Австрия) на основе метода Гепплера применяли для вискозиметрических измерений. Величину характеристической вязкости [η] полимеров определяли по Хаггинсу [31], графически экстраполируя величину η_{ya}/c к нулевой концентрации раствора

$$\eta_{y_{\pi}}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c + ...$$
 (2)

Здесь $\eta_{y_{J}}/c = (\eta - \eta_o)/\eta_o c = (t - t_o)/t_o c$, $\eta u \eta_o - вяз$ $кость раствора и растворителя; <math>t u t_o -$ время движения шарика в капилляре вискозиметра в растворе и растворителе, соответственно; k' – постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{y_J}/c = f(c)$.

Измерения [η] проводили при углах наклона капилляра вискозиметра 50°-60°, в результате чего погрешность за счет вклада градиентной зависимости вязкости раствора для исследуемой системы полимер-растворитель была мала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимеров

ЭНБ и ВНБ содержат две двойные связи. способные участвовать в полимеризации как по отдельности [4, 32-36], так и вместе [4, 37-39]. В связи с этим возникает необходимость в поиске условий полимеризации, позволяющих селективно вовлекать данные мономеры в полимеризацию по заданным направлениям. Ранее было показано, что трехкомпонентные системы на основе Pd-N-гетероциклических карбеновых комплексов в комбинации с $Na^+[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_5)_4]^-(NaBARF)$ И три(циклогексил)фосфином являются высокоактивными и толерантными катализаторами аддитивной полимеризации бифункциональных норборненов [14, 32, 40]. Гомополимеризация ЭНБ и дициклопентадиена в присутствии таких каталитических систем протекала только через раскрытие норборненовой (эндоциклической) двойной связи, оставляя функциональную группу (в том числе экзоциклическую двойную связь), не затронутой. В связи с этим в качестве катализаторов аддитивной полимеризации ЭНБ и ВНБ в настоящей работе была выбрана одна из наиболее активных систем среди рассматриваемого типа катализаторов – (SIPR)Pd(cinn)Cl/NaBARF/PCy₃:



Схема 1

Данный катализатор позволил селективно вовлечь оба мономера в аддитивную гомополимеризацию с образованием высокомолекулярных продуктов (схемы 1 и 2, табл. 1). Молекулярную массу получаемых полимеров можно варьировать изменением условий полимеризации (соотношением мономер : катализатор и концентрацией компонентов полимеризационной смеси).



Строение полученных полимеров было подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Селективное протекание аддитивной полимеризации через раскрытие только эндоциклической двойной связи хорошо идентифицируется с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н: в спектрах обоих гомополимеров (рис. 1), с одной, отсутствуют сигналы протонов при норборненовой двойной связи, а с другой, относительная интенсивность сигналов от протонов при двойной экзоциклической связи и остальных протонов в полученных полимерах соответствуют ожидаемым структурам.

Полученные полимеры являются аморфными (рис. 2). Их дифрактограммы представлены двумя широкими пиками, свидетельствующими об отсутствии кристалличности и небольшой упорядоченности в упаковке полимерных цепей. Максимумы пиков для обоих полимеров очень близки, хотя для аддитивного ПЭНБ они расположены при меньших углах, свидетельствуя о больших межплоскостных расстояниях в данном полимере и свободном объеме (табл. 2). Согласно данным ДСК, синтезированные полимеры являются стеклообразными с температурами стеклования выше их температур разложения (выше 300°С).

Метатезисная полимеризация производных норборнена, как правило, не вызывает суще-

Таолица I. Полимеризация ЭНЬ и ВНЬ в присутствии различных инициирующих си

Мономер	Каталитическая система (мольное соотношение)	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$			
	Аддитивная полимеризация						
	ЭНБ / (SIPr)Pd(cinn)Cl / NaBARF/ PCy ₃ (5000 : 1 : 5 : 2)	45	1705	588			
	BHБ/(SIPr)Pd(cinn)Cl/NaBARF/PCy ₃ (1000 : 1 : 5 : 2)	83	462	171			
, , ,	Метатезисная полимеризация	I	l				
	$\Im H \overline{b} / (Cl)_2 Ru = C(H) Ph(PCy_3)_2 (3000:1) [41]$	98	450	175			
	BHE/(Cl) ₂ Ru=C(H)Ph(PCy ₃) ₂ (100 : 1)	0	_	_			
· · ·	Катионная полимеризация	I	l				
	ЭНБ/В(C ₆ F ₅) ₃ /н-C ₇ H ₁₅ COOH (5000 : 1)	10	380	103			
	ВНБ/В(C ₆ F ₅) ₃ /н-C ₇ H ₁₅ COOH (50 : 1) [4]	5	1.8	1.3			

Примечание. Температура полимеризации -20°С. Условия полимеризации: 25°С, атмосфера аргона



Рис. 1. Спектры ЯМР^{1} Н аддитивных полимеров на основе ЭНБ (а) и ВНБ (б).

ственных затруднений благодаря высокоактивным, толерантным и однокомпонентным катализаторам, впервые предложенным и разработанным R.H. Grubbs с соавторами [42] и R.R. Schrock с сотрудниками [43]. Метатезис с раскрытием цикла ЭНБ под действием комплекса Граббса первого поколения (схема 1, табл. 1) и газотранспортные свойства полученного полимера были опубликованы нами ранее [41]. Выбор именно этого катализатора был обусловлен прежде всего его доступностью, высокой активностью и предысторией исследований: большая часть метатезисных полинорборненов, для которых изучены газотранспортные свойства, была синтезирована на данном катализаторе, что позволяет более корректно проводить сравнение свойств и в



Рис. 2. Дифрактограммы полимеров на основе ЭНБ и ВНБ.

определенной степени исключить из рассмотрения влияние природы катализатора на формирование микроструктуры образующихся полимеров и свойства. Метатезисный ПЭНБ является аморфным стеклообразным полимером ($T_c = 113^{\circ}$ C). Метатезисная полимеризация ВНБ, изомера ЭНБ, на комплексе Граббса первого поколения неожиданно не протекала, что, по-видимому, связано с образованием стабильного хелата между комплексом Граббса первого поколения и ВНБ. Анализ литературных данных [44–46] подтверждает сделанное наблюдение. При катионной полимеризации мономеров норборненового типа, как правило, образуются полимеры с изомеризованными звеньями. Свойства данного типа полимеров мало изучены. Высокомолекулярный катионный полимер на основе ЭНБ был получен с использованием инициирующей системы h-C₇H₁₅COOH/B(C₆F₅)₃ (схема 1, табл. 1) [4]. Синтезированный полимер состоит преимущественно из насыщенных нортрициклановых звеньев и небольшого количества ненасыщенных звеньев (главным образом аддитивных, степень ненасыщенности 2.2–2.4%). Катионный

Полимер	20 ₁ , град	d_1 , A	2θ ₂ , град	d_2, \mathbf{A}
	9.2	9.6	18.1	4.9
	8.5	10.4	17.4	5.1
	15.2	5.8	_	_

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа для полимеров на основе ЭНБ и ВНБ

Таблица 3. Длина сегмента Куна А полинорборненов с одним боковым заместителем в мономерном звене

Структура	А, нм	Литература				
Аддитивные полимеры						
ПЭНБ	6.3 ± 0.2	Настоящая работа				
ПВНБ	6.0 ± 0.2	То же				
ПНБ-SiMe ₃ *	4.8	[51]				
Метатезисный полимер						
ПНБ-SiMe ₃ *	2.1	[51]				

*Полимеры получены на основе 5-триметилсилилнорборнена-2.

ПЭНБ является, как и изомерные ему метатезисный и аддитивный полимеры, стеклообразным ($T_c = 180^{\circ}$ С) и аморфным. Катионная полимеризация ВНБ с использованием данной инициирующей системы приводит к образованию низкомолекулярных олигомеров, не обладающих механическими характеристиками, достаточными для исследования газотранспортных свойств. Дифрактограмма катионного ПЭНБ в отличие от аддитивного изомера представлена одним широким пиком (рис. 2). Положение максимума этого пика свидетельствует о меньших межплоскостных расстояниях и меньшем свободном объеме в катионном ПЭНБ по сравнению с аддитивным ПЭНБ (табл. 2).

Молекулярные свойства полинорборненов

Известно, что жесткость цепи, как равновесная, так и кинетическая, являются важнейшими конформационными параметрами полимера, влияющими на его свойства в пленках, в том числе и на газопроницаемость [23, 47–49]. В данной работе для двух полимерных производных норборнена была количественно оценена равновесная жесткость, которую принято соотносить с длиной сегмента Куна *А* эквивалентной цепи свободно сочлененных сегментов. Для этого были синтезированы два ряда, состоящие из семи образцов каждый, в интервале M_w от 120 × 10³ до 1500 × 10³.

Сегмент Куна *А* аддитивных ПЭНБ и ПВНБ определяли с помощью гидродинамической теории Грея–Блюмфельда–Хирста, учитывающей гидродинамическое взаимодействие в системе полимер–растворитель за счет введения термодинамического параметра $\varepsilon = (2a_{[\eta]} - 1)/3$, где $a_{[\eta]}$ является показателем степени в соотношении типа Марка–Куна–Хаувинка, связывающего характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера [50]. Величина параметра ε для

ПЭНБ и ПВНБ в хлороформе относительно невелика и составляет 0.107 и 0.13 соответственно.

Использовали следующее выражение теории Грея–Блюмфельда–Хирста для длинных цепей:

$$(M^{2}\Phi_{0}/[\eta])^{1/3} = (3/(1-\varepsilon)(3-\varepsilon)] \times \times (M_{L}^{(1+\varepsilon)/2}/A^{(1-\varepsilon)/2})M^{(1-\varepsilon)/2} + + (M_{L}P_{0}/3\pi)[\ln(A/d) - d/3A - \varphi(\varepsilon)],$$
(3)

где $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$ моль⁻¹ и $P_0 = 5.11$ – параметры Флори, A – длина сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр полимерной цепи, $M_L = M_0/l$ – молекулярная масса единицы длины молекулы, $l = 2.5 \times 10^{-8}$ см – проекция мономерного звена на направление роста цепи, M – средневесовая молекулярная масса, M_0 – масса мономерного звена, $\varphi(\varepsilon) = 1.43 + 2.635\varepsilon + 4.709\varepsilon^2$.

Соотношение (3) учитывает вклад поступательного и вращательного трения при движении молекул полимера в растворе. Используя построение $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{(1-\varepsilon)/2})$, графически определяли величину *A* из наклона прямой к оси абсцисс, поскольку наклон данной зависимости обратно пропорционален длине сегмента Куна. Отсекаемый на оси ординат отрезок пропорционален отношению A/d, что позволяет количественно оценить и гидродинамический диаметр цепи *d*.

Сравниваемые полимеры как структурные изомеры не отличаются массой мономерного звена M_0 и длиной проекции l, поэтому величина $M_L = 48.0 \times 10^8$ см⁻¹ для них одинакова. Полученные из построения на основе соотношения (3) значения длины сегмента Куна A для ПЭНБ и ПВНБ приведены в табл. 3, которая также содержит полученные ранее параметры цепей других аддитивных и метатезисных полинорборненов.

По равновесным конформационным свойствам все представленные в табл. З аддитивные полимеры относятся к типу полужестких, тогда как метатезисный ПНБ-SiMe₃ является гибкоцепным. Таким образом, эти данные свидетельствуют о существенно более высокой равновесной жесткости аддитивных полинорборненов по сравнению с метатезисным аналогом, а также об очевидном влиянии структуры бокового заместителя на жесткость цепи аддитивных полинорборненов.

Газотранспортные свойства

Проницаемость через синтезированные полимеры на основе ЭНБ и ВНБ была исследована для газов He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄. Измеренные величины коэффициентов газопроницаемости, селективностей, а также коэффициенты диффузии и растворимости приведены в табл. 4–9.

		Т °С Коэффициенты газопроницаемости <i>P</i> , Барре						р Литера-	
Полимер	<i>I</i> _c , C	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	тура	
+	42	18.0	14.9	2.3	0.43	9.3	0.78	[52]	
	113	36	26	6.7	1.6	30	4.8	[41]	
$\left[\right]_{n}$	>350	41.5	_	6.9	1.5	33.6	2.6	[53]	
$\left[\right]_{n}$	>300	390*	210*	100*	32*	620*	58*	Настоя- щая ра- бота	
	>300	300	165	80	25	400	45	То же	
	>300	202	118	48.3	13.1	314	24	»	
	180	48	39	7.8	1.8	36	3.0	»	

Таблица 4. Коэффициенты газопроницаемости для полинорборненов

*Здесь и в табл. 5–9 пленка полимера приготовлена непосредственно из полимеризационной смеси.

Для метатезисного ПЭНБ коэффициенты газопроницаемости изменяются в ряду $P(H_2) > P(CO_2) > P(He) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$, т.е. различия указанных коэффициентов не полностью коррелируют с соответствующими изменениями кинетических диаметров молекул рассматриваемых газов. Для аддитивных полимеров на основе ЭНБ и ВНБ этот ряд имеет уже немного другой вид: $P(CO_2) > P(H_2) > P(He) > P(O_2) >$ $> P(CH_4) > P(N_2)$. Для катионного ПЭНБ зависимость коэффициентов газопроницаемости от природы пенетранта оказывается такой же, как и для метатезисного ПЭНБ (табл. 4). Из табл. 4 следует, что введение как этилиденовых, так и винильных групп в качестве заместителей в основную цепь полинорборненов приводит к росту коэффициентов газопроницаемости по сравнению с соответствующим незамещенным метатезисным или аддитивным полимером.

Анализ полученных коэффициентов газопроницаемости для трех изомерных полимеров на основе ЭНБ позволяет сделать вывод о том, что

№ 1

2019

БЕРМЕШЕВА и др.

Полицор	Коэффициенты диффузии $D imes 10^8,{ m cm}^2/{ m c}$						Питеретира
полимер	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	литература
+	_	_	12.8	3.6	5.5	1.5	[52]
	850	2700	29	16	15	8	[41]
	1600*	3000*	94*	42*	75*	18*	Настоящая работа
	1250	2750	73	31	45	13	То же
	830	1700	40	15	31	6.2	»
	510	1500	22	9	13	3	>

Таблица 5. Коэффициенты диффузии газов для полинорборненов

максимальная газопроницаемость достигается в случае аддитивного полимера. Для катионного и метатезисного полимеров коэффициенты газопроницаемости очень близки. Они превышают соответствующие величины коэффициентов газопроницаемости для незамещенного метатезисного полинорборнена и находятся на том же уровне, что и свойства аддитивного незамещенного полинорборнена (табл. 4). Интересно, что вклад диффузии и растворимости в более высокие значения коэффициентов проницаемости газов для аддитивного ПЭНБ по сравнению с катионным и метатезисным изомерами практически такой же (табл. 5, 6). Более высокие значения коэффициентов диффузии для аддитивного ПЭНБ хорошо согласуются с данными рентгенофазово-

го анализа (табл. 2). С точки зрения структуры полимера установленная более высокая проницаемость газов через аддитивный ПЭНБ по сравнению с метатезисным и катионным ПЭНБ, скорее всего, обусловлена более жесткими основными цепями аддитивных полинорборненов, что приводит к менее плотной упаковке полимера. О более высокой жесткости основных цепей аддитивных полинорборненов косвенно свидетельствуют их более высокие температуры стеклования, а также полученные ранее [47-49, 54, 55] и представленные в предыдущем разделе данные по сегментальной подвижности аддитивных полимеров на основе ЭНБ и ВНБ. Свойства пленок, полученных из аддитивного ПЭНБ, зависят от способа приготовления: пленки, полученные непо-

Полимор	Коэффициенты растворимости $S \times 10^4$, см ³ /(см ³ см рт. ст)						Питеротура
полимер	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	литература
+	-	_	17.8	12.1	168	53	[52]
	4	1	23	10	200	60	[41]
	24*	7*	110*	76*	830*	320*	Настоящая работа
	24	6	110	80	890	350	То же
	24	6.9	120	87	1000	380	>
	9.5	2.5	35	19	280	99	*

Таблица 6. Коэффициенты растворимости газов для полинорборненов

средственно из полимеризационной массы без выделения и переосаждения полимера, обладают более высокой газопроницаемостью по сравнению с пленками, подготовленными для исследований традиционным способом (табл. 3). По-видимому, это связано с формированием дополнительного свободного объема при удалении в процессе вакуумирования остаточного растворителя и следов мономера из пленки, приготовленной из полимеризационной массы, что в свою очередь приводит к увеличению коэффициентов диффузии (табл. 5) и, как следствие, к более высоким коэффициентам газопроницаемости.

Впервые продемонстрированная на примере аддитивного ПЭНБ возможность изготавливать пленки полинорборненов непосредственно из полимеризационной массы без выделения полимера может существенно упростить процесс нанесения селективного мембранного слоя из таких полимеров на пористые подложки и, таким образом, сделать их более привлекательными для использования в мембранном газоразделении. Реализация данного подхода прежде всего стала возможна благодаря разработке эффективной и толерантной каталитической системы аддитивной полимеризации на основе Pd—N-гетероциклического карбенового комплекса, устойчивой к кислороду воздуха и влаге.

Интересным представлялось сравнение свойств аддитивных полимеров на основе ЭНБ и ВНБ, являющихся изомерами, но отличающимися положением двойной связи в заместителях.

№ 1

2019

БЕРМЕШЕВА и др.

	Селект	Π		
Полимер	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	Литература
+	5.2	21	42	[52]
	4.2	18.8	22.5	[41]
	4.6	22.4	27.7	[53]
	3.1*	19.4*	12.2*	Настоящая работа
	3.2	16.4	11.6	То же
	3.7	24	15.4	»
	4.3	19.7	26.8	»

Таблица 7. Идеальная селективность газоразделения полинорборненов

Оказалось, что ПЭНБ обладает более высокой проницаемостью, чем ПВНБ (табл. 4). Вероятно, это объясняется меньшей подвижностью этилиденовых заместителей по сравнению с винильными группами, что препятствует образованию плотной упаковки полимерных цепей и соответственно способствует увеличению свободного объема в полимере. Такое предположение косвенно подтверждается величинами коэффициентов диффузии газов в указанных полимерах (табл. 5): коэффициенты диффузии газов в ПЭНБ значительно выше, чем в ПВНБ, в то же время коэффициенты растворимости для этих полимеров оказываются близкими (в некоторых случаях более высокие значения получены для ПВНБ, табл. 6). Необходимо отметить, что за время публикации данного манускрипта опубликована статья, касающаяся так же изучения газотранспортных свойств аддитивного полимера на основе 5-винил-2-норборнена [56].

Экспериментально определенные коэффициенты диффузии D и рассчитанные коэффициенты растворимости S (S = P/D), а также селективность диффузии и селективность растворимости для различных газов для полимеров на основе ЭНБ и ВНБ представлены в табл. 5–9. Коэффи-

Π	Селе	П		
Полимер	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H_2/N_2	Литература
	1.8	0.9	53	[41]
	2.2*	1.8*	38.1*	Настоящая работа
	2.3	1.5	38.7	То же
	2.7	2.1	55	»
	2.4	1.4	56.6	»

Таблица 8. Селективность диффузии газов для полинорборненов

циенты диффузии изменяются в ряду $D(\text{He}) > D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) \ge D(\text{N}_2) > D(\text{CH}_4)$, т.е. практически в полном соответствии с изменением кинетических диаметров молекул газов. Для коэффициентов растворимости был получен ряд $S(\text{CO}_2) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2) > S(\text{He})$, в котором наиболее высокими величинами обладают газы, имеющие большее сродство к полимерной матрице или более высокую температуру кипения. Полученные коэффициенты диффузии и растворимости для полимеров на основе ЭНБ и ВНБ сопоставимы или превышают аналогичные данные для незамещенного метатезисного полинорборнена, опубликованные ранее.

Значения идеальных селективностей разделения пар газов для метатезисного и катионного ПЭНБ близки (табл. 7) и сопоставимы с соответствующими значениями, полученными для незамещенного аддитивного и метатезисного полинорборнена. В то же время более проницаемому аддитивному ПЭНБ соответствуют более низкие значения селективности газоразделения по некоторым парам газов (табл. 7). Это согласуется с известной тенленшией: увеличение газопроницаемости приводит к снижению селективности газоразделения. Интересно, что из рассматриваемой тенденции выпадает образец аддитивного ПЭНБ, приготовленный из полимеризационной массы: хотя данный образец является более проницаемым, чем аналогичный, но приготовленный после выделения полимера и переосаждения, селективность газоразделения для него выше. Селективность газоразделения для менее проницаемого ПВНБ ожидаемо выше, чем аналогичные величины для более проницаемого ПЭНБ. Комбинация относительно высокой селективности разделения СО₂/N₂ с относительно высокой проницаемостью СО₂ через аддитивные ПЭНБ и ПВНБ позволяют рассматривать данные полимеры как перспективные мембранные материалы для дальнейших исследований, в том числе для изучения

БЕРМЕШЕВА и др.

	Селект	Terrener		
полимер	O_2/N_2	CO ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	литература
	2.3	20	0.4	[41]
	1.44*	10.9*	0.31*	Настоящая работа
	1.3	11.1	0.3	То же
	1.4	11.5	0.3	»
	1.8	14.7	0.5	»

Таблица 9. Селективность растворимости газов для полинорборненов

возможности разделения реальных газовых смесей.

Определяющую роль в селективности разделения пар газов, содержащих метан или диоксид углерода, для полученных полимеров вносит селективность растворимости (табл. 8, 9). В случае пар газов, содержащих Не или H₂, доминирующим вкладом становится селективность диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе бифункционального производного норборнена 5-этилиден-2-норборнена синтезирована группа высокомолекулярных изомерных полимеров по метатезисному, аддитивному и катионному механизмам. Разработана эффективная каталитическая система для аддитивной полимеризации 5-этилиден-2-норборнена и 5-винил-2-норборнена, содержащая Pd-N-гетероциклический карбеновый комплекс. Данная система селективно вовлекает норборнены, содержащие двойные связи в заместителях, в аддитивную полимеризацию с раскрытием только эндоциклической двойной связи и является толерантной по отношению к кислороду и влаге воздуха, позволяя проводить полимеризацию не в инертных условиях. Установлено влияние строения основной цепи на свойства полинорборненов и показано, в частности, что аддитивные полинорборнены намного более проницаемы, чем их катионный и метатезисный изомеры. Таким образом, для направленного получения высокопроницаемых стеклообразных полимеров на основе норборненов наиболее перспективным является дизайн аддитивных полимеров.

Исследование аддитивной полимеризации бифункциональных норборненов и изучение свойств полученных полимеров выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 17-19-01595). Метатезисная полимеризация 5-винил-2-норборнена и изучение свойств полученных полимеров на его основе выполнены в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. P. 1.
- Trimmer M.S. // Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 407.
- Gaylord N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M., Martan M. // J. Macromol. Sci. A. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
- 4. Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.S. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 16. P. 5470.
- Khanarian G., Celanese H. // Opt. Eng. 2001. V. 40. № 6. P. 1024.
- Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Filatova M.P., Finkel'shtein E.S. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 1–2. P. 99.
- Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Talyzenkov Y.A. // Dokl. Chem. 2011. V. 439. № 2. P. 227.
- Shamiryan D., Abell T., Iacopi F., Maex K. // Materials Today. 2004. V. 7. № 1. P. 34.
- Grove N.R., Kohl P.A., Bidstrup Allen S.A., Jayaraman S., Shick R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 21. P. 3003.
- Shutova A.A., Trusov A.N., Bermeshev M.V., Legkov S.A., Gringolts M.L., Finkelstein E.S., Bondarenko G.N., Volkov A.V. // Oil Gas Sci. Technol. 2014. V. 69. № 6. P. 1059.
- Blank F., Janiak C. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7-8. P. 827.
- Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Shantarovich V., Gavrilova N., Lakhtin V., Yampolskii Y., Finkelshtein E. // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 3. P. 1600385.
- Sundell B.J., Lawrence Iii J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 57. P. 51619.
- 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. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393.
- 15. Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K. // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. № 7. P. 879.
- 16. *Kang B.-G., Kim D.-G., Register R.A.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3702.
- 17. *Kim D.-G., Takigawa T., Kashino T., Burtovyy O., Bell A., Register R.A.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 19. P. 6791.
- Liu S., Chen Y., He X., Chen L., Zhou W. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. № 2. P. 1166.
- Pierre F., Commarieu B., Tavares A.C., Claverie J. // Polymer. 2016. V. 86. P. 91.
- Daigle J.-C., Dube-Savoie V., Tavares A.C., Claverie J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 12. P. 2669.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С

- 21. Okoroanyanwu U., Shimokawa T., Byers J., Willson C.G. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 11. P. 3319.
- Tran H.V., Hung R.J., Chiba T., Yamada S., Mrozek T., Hsieh Y.-T., Chambers C.R., Osborn B.P., Trinque B.C., Pinnow M.J., MacDonald S.A., Willson C.G., Sanders D.P., Connor E.F., Grubbs R.H., Conley W. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 17. P. 6539.
- Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y. Polynorbornenes // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation. Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
- 24. Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 341.
- 25. *Kennedy J.P., Hinlicky J.A.* // Polymer. 1965. V. 6. № 3. P. 133.
- Tunoglu N., Balcioglu N. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 546.
- 27. Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Finkel'shtein E.S. // Dokl. Chem. 2013. V. 449. № 1. P. 83.
- Kolychev E.L., Asachenko A.F., Dzhevakov P.B., Bush A.A., Shuntikov V.V., Khrustalev V.N., Nechaev M.S. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 19. P. 6859.
- 29. Macchione M., Jansen J.C., De Luca G., Tocci E., Longeri M., Drioli E. // Polymer. 2007. V. 48. № 9. P. 2619.
- 30. *Chu B.* Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice. Mineola. New York: Dover Publ. Inc, 2007.
- 31. *Kulicke W.-M., Clasen C.* Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes Berlin–Heidelberg: Springer, 2004.
- Karpov G.O., Bermesheva E.V., Zudina A.V., Asachenko A.F., Minaeva L.I., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Bermeshev M.V. // Dokl. Chem. 2018. V. 479. № 2. P. 49.
- Endo K., Fujii K., Otsu T. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 1. P. 97.
- Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedikt G.M., Rhodes L.F., Huffman J. // Organometallics. 2001. V. 20. № 13. P. 2802.
- Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B.L., Li X., Claverie J.P. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 3. P. 920.
- 36. *Zhao C.-T., do Rosário Ribeiro M., Portela M.F.* // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 185. № 1–2. P. 81.
- Kennedy J.P., Makowski H.S. // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 3. P. 345.
- 38. Blank F., Scherer H., Janiak C. // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 330. № 1–2. P. 1.
- 39. Wang L., Wang X., Yang M., Wang Y., Li L., Liu B., Kim I. // Macromol. Res. 2011. V. 19. № 10. P. 1071.
- 40. Alentiev D.A., Korchagina S.A., Finkel'shtein E.S., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Bermeshev M.V. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 1. P. 121.
- 41. *Chapala P.P., Borisov I.L., Bermeshev M.V., Volkov V.V., Finkelshtein E.S.* // Pet. Chem. 2016. V. 56. № 11. P. 1056.
- 42. *Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H.* // Chem. Rev. (Washington). 2010. V. 110. № 3. P. 1746.
- 43. *Schrock R.R.* // Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 8.

- 44. Szwaczko K., Czeluśniak I., Grela K. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 847. P. 146.
- 45. *Balcar H., Shinde T., Lamač M., Sedláček J., Zedník J. //* J. Polym. Res. 2014. V. 21. № 9. P. 557.
- 46. *Hakala J., Hänninen M.M., Lehtonen A.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. № 9. P. 1362.
- 47. Yevlampieva N.P., Bermeshev M.V., Komolkin A.V., Vezo O.S., Chapala P.P., Il'yasova Y.V. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 4. P. 473.
- Yevlampieva N.P., Bermeshev M.V., Vezo O.S., Chapala P.P., Il'yasova Y.V. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 2. P. 162.
- Yevlampieva N.P., Bermeshev M.V., Gubarev A.S., Chapala P.P., Antipov M.A. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 3. P. 324.
- 50. Fujita H. Polymer Solutions. Amsterdam.: Elsevier, 1990.

- 51. Yevlampieva N.P., Gringol'ts M.L., Zaitseva I.I., Ryumtsev E.I. // Polymer Science C. 2010. V. 52. № 1. P. 83.
- 52. Belov N.A., Gringol'ts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelstein E.S. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
- Finkelshtein E.S., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Y.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Shantarovich V.P., Suzuki T. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
- 54. Yevlampieva N.P., Zaitseva I.I., Gringolts M.L., Khlyabich P.P., Rogan Y.V., Ryumtsev E.I. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 10. P. 1082.
- 55. Yevlampieva N., Bermeshev M., Vezo O., Chapala P., Il'yasova Y. // J. Polym. Res. 2018. V. 25. № 8. P. 162.
- 56. Dujardin W., Van Goethem C., Steele J.A., Roeffaers M., Vankelecom I.F.J., Koeckelberghs G. // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 704.