

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.245

НОВЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ

© 2019 г. Е. В. Бермешева^{a,b}, Д. А. Алентьев^a, А. П. Москалец^{c,d}, М. В. Бермешев^{a,e,*}

^a Институт 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

^c Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334, Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^d Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

^e МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

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

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

Синтезированы и исследованы адгезионные свойства двух метатезисных гомополимеров с три(*n*-пропокс)силильными и три(*n*-бутокс)силильными боковыми заместителями. Полимеры были получены в присутствии катализатора Граббса первого поколения с хорошим выходом и высокой молекулярной массой. Адгезионные свойства изучены методом зондирования липкости при разной температуре. Впервые на примере изученных полимеров, показана возможность получения чувствительных к давлению адгезивов на основе полинорборненов. Оценено влияние длины бокового кремнийорганического заместителя на работу адгезии.

DOI: 10.1134/S230811391903001X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время адгезивы активно используют во многих областях техники, в быту и в медицине. Разработаны различные составы, позволяющие проводить склеивание поверхностей даже в довольно жестких условиях (например, влажные поверхности) [1, 2]. Тем не менее поиск новых адгезионных материалов активно продолжается. Движущей силой такого поиска являются новые требования и/или недостатки существующих адгезионных материалов [3]: неконтролируемая деструкция, низкие термо- и хемостойчивость, токсичность продуктов разложения, разрушение адгезионного соединения при длительном воздействии света и т.д. Полинорборнены – привлекательный класс полимеров для направленного дизайна новых полимерных материалов с заданными свойствами, в том числе адгезионными [4]. Прежде всего это связано с уникальной способностью норборненов полимеризоваться по нескольким механизмам (аддитивному [4–6], метатезисному [7–10] и полимеризации, протекающей с изомеризацией мономерных звеньев [11, 12],

как правило, в присутствии катионных, анионных или радикальных инициаторов), приводящим к разным структурам основных цепей, и, как следствие, к наблюдаемым различиям в свойствах образующихся полимеров.

Еще одним преимуществом норборненов является возможность синтеза по реакциям [4+2]- или [2+2]-циклоприсоединения [13–16] широкой серии мономеров указанного типа с закономерно изменяемым строением. Это позволяет варьировать природу, число и относительное расположение заместителей в норборненовом фрагменте, что трудно или невозможно осуществить в случае других классов мономеров. Такие преимущества позволили получить ряд потенциальных полимерных материалов, обладающих интересными для практического применения свойствами: микропористые полинорборнены [17], высокопрозрачные полинорборнены для опто- и микроэлектроники [18, 19], мембранные материалы для газоразделения [20–24] и перапарации [25, 26], протонпроводящие мембраны [27, 28], органические светодиоды [29, 30], фоторезисты

[31–33], носители для катализаторов [34, 35], терморезистивные полимеры [36] и т.д. Тем не менее, несмотря на продемонстрированные возможности макромолекулярного дизайна материалов с заданными свойствами на основе полинорборненов, об исследовании их адгезионных свойств известно довольно мало [4, 37, 38]. Так, в работе [37] сообщается об адгезии аддитивных сополимеров на основе 5-триэтоксисилилнорборнена-2 к поверхности различных материалов, наиболее часто применяемых в микроэлектронике (металлам, кремнию и другим). Полученные композиции фактически являются клеевыми: исходные полимеры обладают высокой температурой стеклования, а прочные адгезионные соединения образуются после удаления растворителя. Наши исследования показывают, что увеличение длины алкоксильных радикалов в боковых кремнийорганических заместителях метатезисных полинорборненов дает возможность получать чувствительные к давлению, или иначе, “мягкие” адгезивы. Такие материалы обладают собственной липкостью и (в отличие от клеев) могут многократно образовывать адгезионные соединения при приложении к пленкам на основе данных полимеров небольшого внешнего давления. Насколько нам известно, это первое упоминание чувствительных к давлению адгезивов на основе полинорборненов. В настоящей работе впервые показано, что метатезисные полинорборнены, содержащие кремниевые заместители с длинными алкоксисилильными группами, являются чувствительными к давлению адгезивами, и изучено их адгезионное поведение в температурном интервале от 6 до 90°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Все процедуры по синтезу и очистке полимеров осуществляли в атмосфере аргона по технике Шленка с использованием абсолютных растворителей. Толуол абсолютизировали кипячением над натрием с последующей перегонкой в аргоне, метанол – кипячением над магнием с последующей перегонкой в аргоне. Абсолютные растворители хранили в аргоне. 3-Три(*n*-пропокси)силитрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен (TCNSiOPr) и 3-три(*n*-бутоксисилитрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен (TCNSiOBu) синтезировали по разработанной ранее методике [24]. Катализатор Граббса первого поколения и винилэтиловый эфир (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Молекулярную массу оценивали методом ГПХ на хроматографе высокого давления “Waters”, оснащенный рефрактометрическим детектором. Колонка “Microgel mix 1–5 mcm 500 mm × 7.7 mm Chrompack”; растворитель ТГФ, объем пробы

100 мкл; концентрация образцов 1 мг/мл. Калибровку проводили по полистирольным стандартам с молекулярной массой $M_w = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$; расчет молекулярно-массовых характеристик осуществляли по линейной калибровочной кривой в диапазоне $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$.

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avance™ 600”. Частота регистрации 600.22 МГц для спектров ЯМР ¹H и 150.92 МГц для спектров ЯМР ¹³C. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам CDCl₃ (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР ¹³C – по центральному пику CDCl₃ (77.00 м.д.).

Адгезионные свойства изучали с помощью метода зондирования липкости [39]. Пленки для данных экспериментов приготавливали поливом растворов полимера в толуоле на очищенное предметное стекло. Равномерность толщины наносимого раствора контролировали с помощью ракеля ВУК-Gardner. Пленки сушили при комнатной температуре в течение 1 суток под вакуумом. Толщина полученных пленок *h* составляла 100–150 мкм.

Метод зондирования липкости

Испытания на адгезионную прочность пленок проводили на анализаторе текстуры TA.XTplus (“Stable Micro Systems”, Англия). Для каждого образца снимали 5–7 деформационных кривых.

Зондирование липкости состоит из трех основных этапов. Вначале металлический цилиндрический шток диаметром $a = 6$ мм с постоянной скоростью (0.1 мм/с) опускали на поверхность пленки адгезива до постоянной нагрузки 0.7 МПа. Время контакта штока с поверхностью адгезива составляло 1 с, после чего шток поднимали с постоянной скоростью 0.1 мм/с. На этой стадии эксперимента происходит отрыв штока от поверхности адгезионной пленки. На основании полученных данных были построены зависимости напряжения отрыва σ от деформации ϵ : $\sigma = F(t)/S$ и $\epsilon = (h(t) - h_0)/h(t)$, где h_0 – начальная толщина слоя адгезива, S – площадь штока, F – измеряемая прибором сила отрыва. Исследования проводили в интервале температур от 6 до 90°C. Все кривые зондирования липкости, приведенные в настоящем исследовании, были скорректированы с учетом податливости прибора [40], которая составляет 8.83 мкм/Н. Использовали стандартный цилиндрический полированный зонд из нержавеющей стали (“Stable Micro Systems”). После каждого испытания его очищали этанолом и ацетоном. Механические параметры, такие как максимальное напряжение σ_{max} , максимальное удлинение ϵ_{max} и практическая работа адгезии W_a , определяемая как площадь под кривой зондирования липкости, представлены средними

значениями. При расчетах величин напряжения и деформации использовали пакет обработки данных Origin 8.0, с помощью которого строили деформационные кривые зондирования липкости.

Динамический механический анализ

Динамические испытания выполняли на динамическом механическом анализаторе DMA 861 ("Mettler Toledo", Швейцария). Растворы полимеров, приготовленные согласно приведенной выше методике, поливали на антиадгезионную пленку с последующим высушиванием до полного испарения растворителя. Полученные таким образом пленки толщиной 200–300 мкм накрывали сверху антиадгезионной пленкой. Затем вырубали образцы диаметром 8 мм. Непосредственно перед исследованием защитные пленки снимали. Реологические свойства адгезивов измерены в режиме линейной вязкоупругости при деформировании в приборе с геометрией плоскость–плоскость. Амплитуда деформации отвечает линейной области для всего температурного диапазона. Эта зона соответствовала деформации 3 мкм. Все измерения ДМА выполняли в диапазоне температур $-80...+100^{\circ}\text{C}$ и при постоянной частоте 1 Гц. Скорость нагревания 3 град/мин.

Метатезисная полимеризация TCNSiOPr

В предварительно вакуумированный и заполненный аргоном круглодонный сосуд Шленка (250 мл), оборудованный магнитной мешалкой, вводили TCNSiOPr (1.46 г, 4.50×10^{-3} моль) и абсолютный толуол (3 мл). Полимеризацию инициировали введением в реакционную смесь 1.50 мл раствора катализатора Граббса первого поколения в абсолютном толуоле (1.50×10^{-6} моль, 1×10^{-3} моль/л) при перемешивании, которое продолжали в течение 6 ч. Каждый раз, когда реакци-

онная смесь становилась настолько вязкой, что перемешивание затруднялось, ее разбавляли 10 мл абсолютного толуола. Полимеризацию останавливали добавлением винилэтилового эфира с последующим перемешиванием в течение 10 мин и осаждением в абсолютный метанол (50 мл, до коагуляции). Полученный полимер отделяли, промывали несколькими порциями метанола и сушили в вакууме. Полимер очищали путем переосаждения из раствора в абсолютном толуоле в абсолютный метанол. Затем полимер сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы. Синтезированный полимер хранили в аргоне. Спектры ЯМР соответствуют опубликованным ранее [24]. Выход полимера МРТСiOPr составил 1.24 г (85% от теоретического).

Метатезисная полимеризация TCNSiOBu

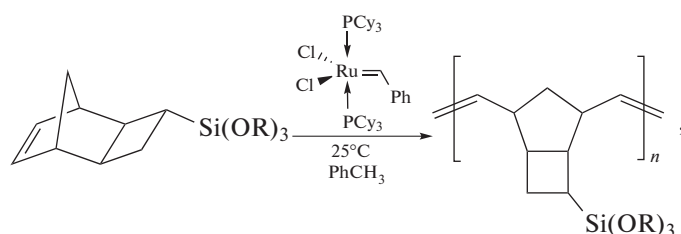
Полимеризацию TCNSiOBu проводили аналогичным образом. Для этого использовали TCNSiOBu (1.47 г, 4.01×10^{-3} моль в 3 мл абсолютного толуола), катализатор Граббса первого поколения (1.34 мл, 1.34×10^{-6} моль, 1×10^{-3} моль/л). Выход 1.31 г (89% от теоретического).

Соотношение *цис*-/*транс*-двойных связей в полимерах определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H из соотношения интегральных интенсивностей сигналов аллильных протонов *цис*-звеньев (3.05–2.70 м.д.) и протонов двойной связи *цис*- и *транс*-звеньев (5.55–4.90 м.д.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимеров

Синтез мономеров и полимеров осуществляли аналогично ранее разработанным методикам [24]:

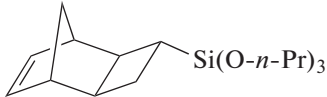
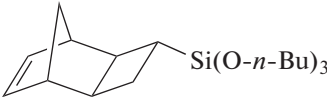


где R = *n*-Pr, *n*-Bu.

В качестве катализатора метатезисной полимеризации использовали комплекс Граббса первого поколения, позволившего получить высокомолекулярные образцы с хорошим выходом (табл. 1). Необходимо отметить, что синтезированные полимеры являются высокоэластическими и аморфными при комнатной температуре. Температура стеклования рассматриваемых ме-

татезисных полимеров снижается с увеличением длины алкильной группы в (AlkO)₃Si-заместителях, что объясняется более сильным проявлением эффекта самопластификации. Примечательно, что аддитивная полимеризация этих же мономеров приводит к стеклообразным материалам ($T_c > 300^{\circ}\text{C}$), которые по данной причине чувствительной к давлению адгезии не проявляют [24].

Таблица 1. Метатезисная полимеризация 3-три(*n*-алкокси)силилтрициклононенов (время реакции 6 ч)

Мономер	Полимер	Выход, %	M_w	M_w/M_n	$T_C, ^\circ\text{C}$
 $\text{Si}(\text{O}-n\text{-Pr})_3$	MPTCNSiOPr	85	1.3×10^6	2.7	-5
 $\text{Si}(\text{O}-n\text{-Bu})_3$	MPTCNSiOBu	89	8.9×10^5	2.3	-44

Примечание. Условия полимеризации: 25°C, толуол, катализатор – комплекс Граббса первого поколения, концентрация мономера в реакционной смеси 1 моль/л, мольное соотношение мономер : Ru = 3000 : 1.

Проведение метатезисной полимеризации 3-три(*n*-алкокси)силилтрициклононенов на одном и том же катализаторе позволило получить полимеры с одинаковой микроструктурой, в частности с близким *цис*-/*транс*-соотношением двойных связей (65% *транс*-двойных связей для MPTCNSiOPr и 63% – для MPTCNSiOBu, рис. 1). Это дает возможность полноценно рассмотреть влияние заместителя на свойства, исключив из анализа влияние микроструктуры полимеров на свойства.

Исследование адгезионных свойств

Измерение липкости проводили в температурном диапазоне от 6 до 90°C (рис. 2). Согласно

полученным данным синтезированные метатезисные политрициклононены являются чувствительными к давлению адгезивами. Синтезированные материалы образуют довольно прочные адгезионные соединения при приложении к пленкам на основе данных полимеров небольшого внешнего давления в течение короткого промежутка времени. Полученные кривые напряжение–деформация (кривые зондирования липкости) для синтезированных метатезисных гомополимеров с три(*n*-пропокси)силильными (MPTCNSiOPr) и три(*n*-бутокси)силильными (MPTCNSiOBu) боковыми группами представлены на рис. 2–4. При низкой температуре для MPTCNSiOPr эти кривые имеют форму симметричных пиков, а

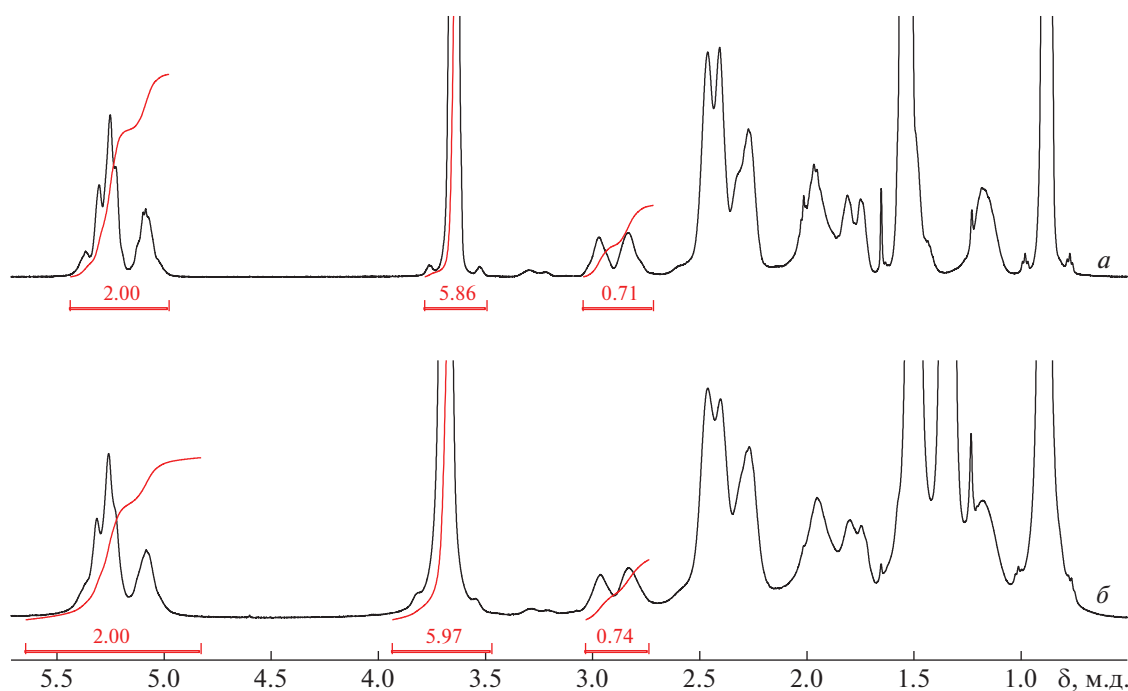


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H метатезисных политрициклононенов с боковыми три(*n*-пропокси)силильными (а) и три(*n*-бутокси)силильными заместителями (б).

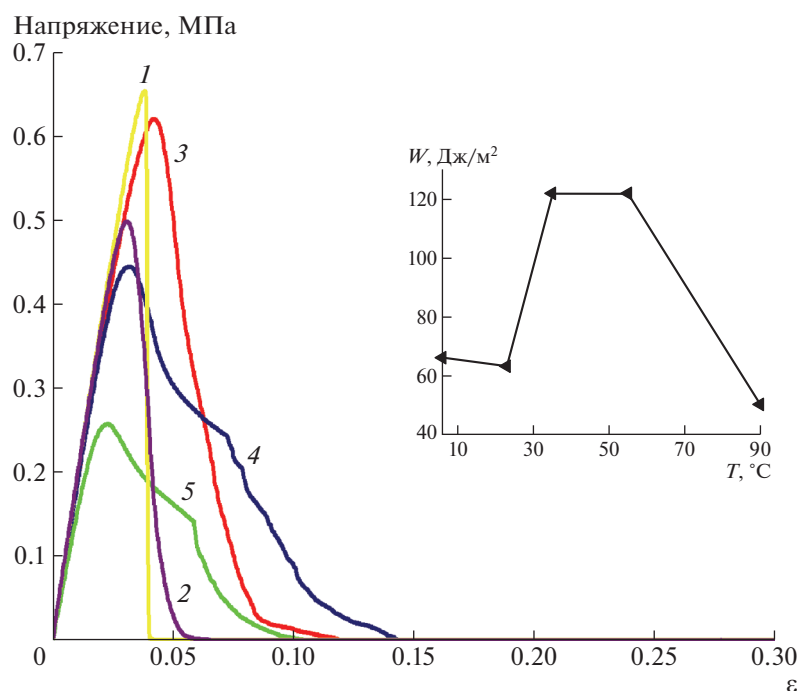


Рис. 2. Влияние температуры на кривые зондирования липкости и практическую работу адгезии (вставка) для MPTCNSiOPr. $T = 6$ (1), 23 (2), 35 (3), 55 (4) и 90°C (5).

разрушение происходит при малых значениях относительной деформации и высоких значениях напряжения отрыва, что характерно для жестких чувствительных к давлению адгезивов, т.е. механизм разрушения является адгезионным, при котором на поверхности стального штока не остается макроскопического количества полимера. С повышением температуры форма зависимостей напряжение–деформация начинает изменяться (рис. 2). При 23°C MPTCNSiOPr демонстрирует переход к податливому механизму деформации: на кривой зондирования липкости наблюдается резкий пик усилия отрыва с последующим более плавным приближением к нулевому напряжению, что свидетельствует о начале объемной кавитации адгезива. Повышение температуры приводит к дальнейшему еще более плавному снижению напряжения после отрыва штока от адгезионного материала. При температурах выше 50°C наблюдается более пластичный тип деформации, также характеризующийся адгезионным механизмом разрушения и более сбалансированным вкладом энергии когезионного взаимодействия и свободного объема.

Прочность адгезионного соединения была оценена как работа адгезии W_a (площадь под кривой зондирования липкости). Температурная зависимость работы адгезии для MPTCNSiOPr проходит через максимум в области 30–55°C (рис. 2), что объясняется оптимальной комбинацией вы-

сокоэластических свойств в этом температурном диапазоне.

MPTCNSiOBu, родственный полимер по строению рассмотренному выше MPTCNSiOPr, но с более низкой температурой стеклования, демонстрирует схожие закономерности и аналогичное адгезионное поведение (рис. 3). Ввиду существенного различия температур стеклования данных полимеров (табл. 1), MPTCNSiOBu начинает проявлять пластичность при более низкой температуре (рис. 4), чем MPTCNSiOPr. Таким образом, с увеличением размера три(*n*-алкокси)силильной группы механизм отрыва становится более пластичным. Это, вероятно, объясняется тем, что три(*n*-бутокси)силильные группы придают полимерным цепям большую гибкость по сравнению с три(*n*-пропокси)силильными заместителями.

Величина работы адгезии для всех синтезированных в данной работе полимеров сопоставимы с соответствующими значениями для других чувствительных к давлению адгезивов, которые находятся при обычных условиях в интервале 40–140 Дж/м² [41]. Обычно для увеличения липкости чувствительных к давлению адгезивов к ним добавляется пластификатор или усилитель липкости. В настоящей работе дополнительные компоненты в полимерную матрицу не вводили.

Зависимость работы адгезии для MPTCNSiOBu от температуры проходит через максимум в

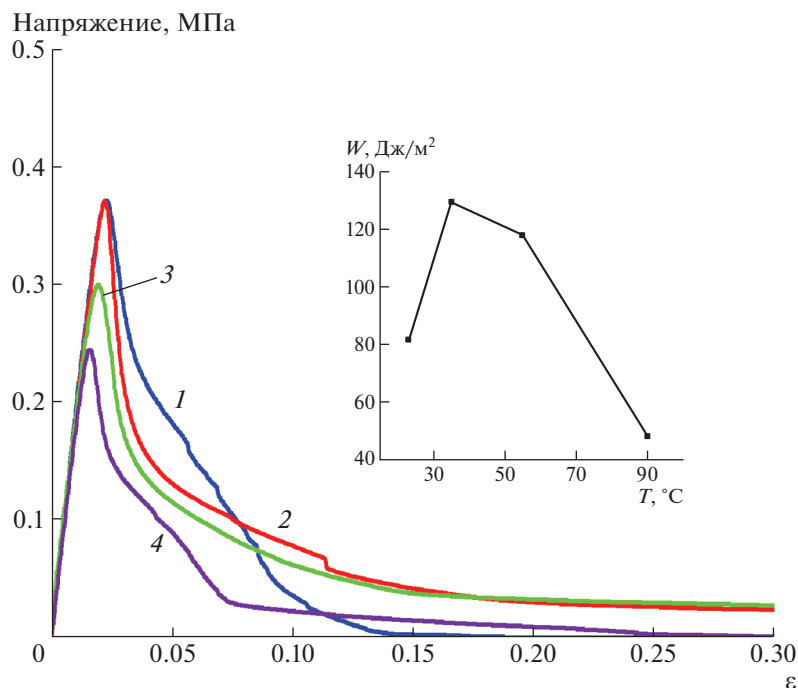


Рис. 3. Влияние температуры на кривые зондирования липкости и практическую работу адгезии (вставка) для МРТСNSiOBu. $T = 23$ (1), 35 (2), 55 (3) и 90°C (4).

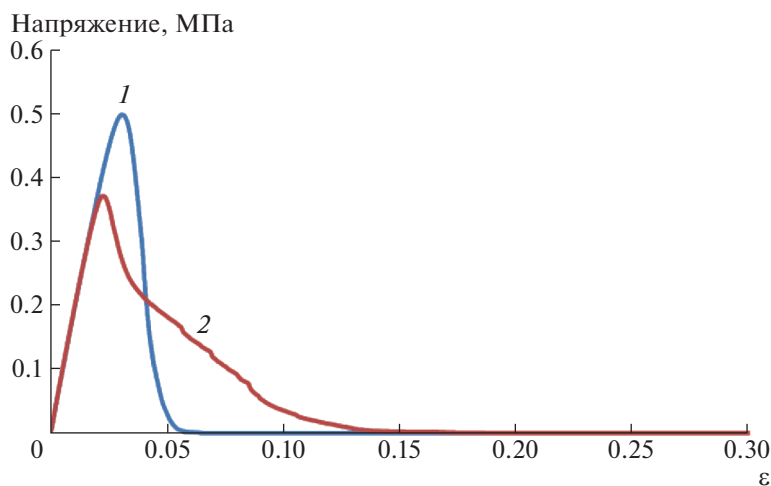


Рис. 4. Кривые зондирования липкости для МРТСNSiOPr (1) и МРТСNSiOBu (2) при 23°C.

интервале температур 30–55°C (рис. 3). При сравнении работы адгезии для двух изучаемых полимеров в зависимости от температуры видно, что для МРТСNSiOBu наблюдаются несколько более высокие значения при низких температурах, в то время как при более высоких температурах значения работы адгезии становятся сопоставимыми (рис. 5). Эти результаты согласуются с данными, полученными методом ДМА: температура стеклования МРТСNSiOBu лежит ниже, чем температура стеклования МРТСNSiOPr (рис. 6).

Адгезионные свойства материалов в значительной мере зависят от тех же молекулярных параметров, которые определяют их вязкоупругое поведение. Главной трудностью при создании новых чувствительных к давлению адгезивов является необходимость совместить свойства жидкого и твердого материалов в одном. Это вызвано тем, что при приложении внешнего давления, когда основным типом деформации адгезивов становится сдвиг, они должны вести себя подобно жидкости – растекаться по поверхности и смачи-

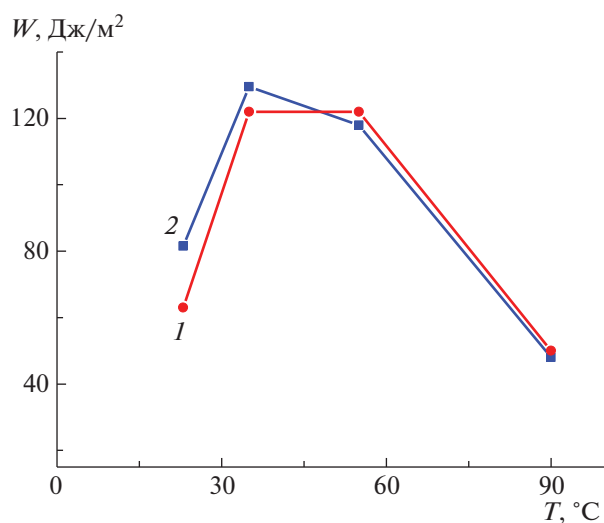


Рис. 5. Температурная зависимости работы адгезии для MPTCNSiOPr (1) и MPTCNSiOBu (2).

вать ее, обеспечивая тем самым хороший адгезионный контакт. На стадии отрыва в свою очередь адгезив должен вести себя как твердое тело, чтобы препятствовать разрушению адгезионного контакта.

Впервые взаимосвязь между вязкоупругостью и адгезией описал С.А. Dahlquist [42]. Он определил, что адгезия чувствительных к давлению адгезивов зависит от сегментальной подвижности полимерных цепей, которая характеризуется соответствующими временами релаксации и определяет в итоге вязкоупругие свойства. Критерий Далкуиста, который определяет проявление чувствительной к давлению адгезии при значениях модуля сдвига $G' \leq 0.1$ МПа при частоте деформации

1 Гц, в настоящее время подтвержден для широкого круга чувствительных к давлению адгезивов, в том числе для описанных в настоящей работе политрициклононенев. Учитывая критерий Далкуиста, можно применять данные ДМА для качественной оценки реологического влияния на адгезию материала. В качестве примера на рис. 6 представлены данные ДМА для MPTCNSiOPr в виде температурных зависимостей: динамического модуля упругости при сдвиге G' , модуля потерь G'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Температура стеклования соответствует максимуму на кривой модуля потерь G'' и точке перегиба на температурной зависимости модуля упругости G' . Отношение G''/G' , т.е. $\text{tg}\delta$ характеризует баланс между вязкотекучим и упругим поведением материала. Как видно на рис. 6, MPTCNSiOPr демонстрирует хорошо выраженное плато при $\sim 35^\circ\text{C}$ на кривой тангенса механических потерь. Эта температура значительно выше, чем для MPTCNSiOBu ($\sim 10^\circ\text{C}$). Область G' , соответствующая критерию Далкуиста, лежит выше 20°C для MPTCNSiOBu и выше 40°C для MPTCNSiOPr. Максимальная величина $\text{tg}\delta$ лежит выше 0°C для MPTCNSiOPr и выше -30°C для MPTCNSiOBu, что соответствует началу перехода на плато кривых зондирования липкости. Значения $\text{tg}\delta$ у обоих полимеров выше двух, что гораздо выше, чем у классических гидрофобных адгезивов ($\text{tg}\delta = 0.1-0.7$) [41]. Это означает, что новые чувствительные к давлению адгезивы на основе кремнийзамещенных полиинорборненов в значительно большей степени рассеивают энергию в процессе деформации, нежели классические чувствительные к давлению адгезивы. При повышенных температурах оба полимера демонстрируют протяженное плато вязкоупругости без

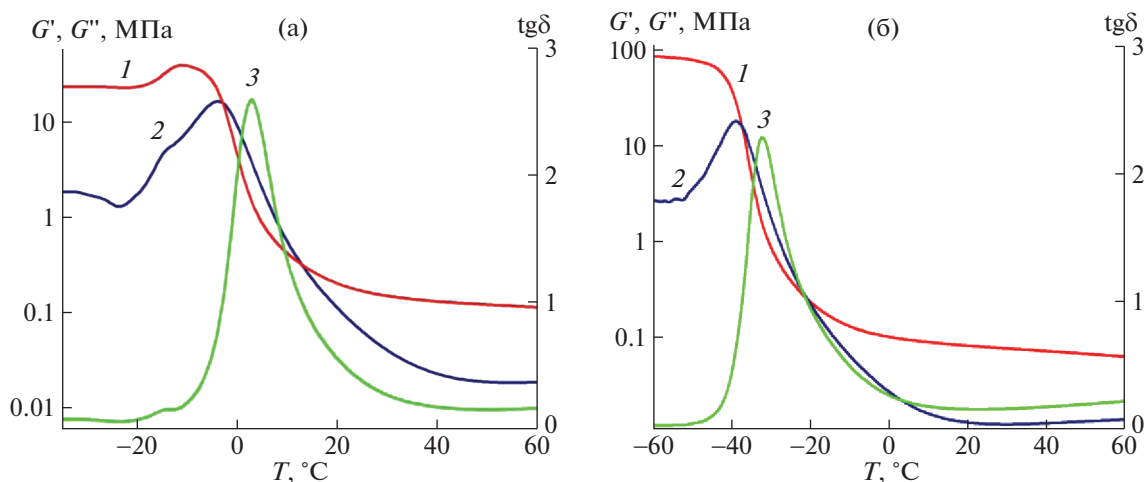


Рис. 6. Температурные зависимости динамических модулей упругости G' (1), потерь G'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для MPTCNSiOPr (a) и MPTCNSiOBu (б).

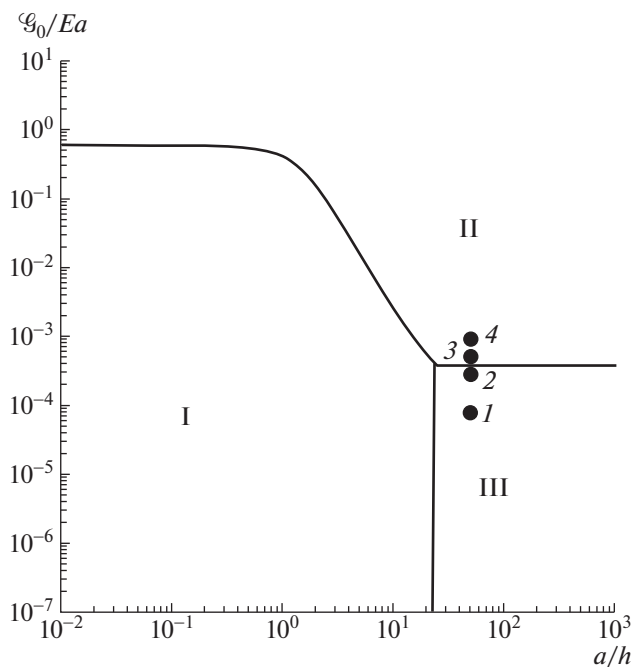


Рис. 7. Диаграмма областей разрушения адгезионного соединения разного типа. Точкам 1, 2, 3, 4 соответствует температура зондирования липкости адгезива МРТСНСiOPr равная 6 (1), 23 (2), 35 (3) и 55°C (4). Адаптировано из работы [43].

признаков вязкого течения, т.е. ведут себя как сшитые каучуки.

Поскольку критерий Далкуиста является эмпирическим и в значительной мере качественным, он не позволяет оценить величину практической работы адгезии, исходя только лишь из реологических свойств материала. Предложенные для этого теоретические модели, с нашей точки зрения, обладают малой предсказательной силой. В работе [43] сделана попытка количественной оценки влияния двух факторов (смачивания и упругих свойств материала) на тип разрушения адгезионного соединения. С практической точки зрения построенная Кретоном с соавторами диаграмма предоставляет ценную информацию для оптимизации свойств получаемых чувствительных к давлению адгезивов. Было показано, что в зависимости от соотношения смачивающей способности (характеризуемой величиной G_0 , близкой по смыслу к удельной избыточной свободной энергии) и жесткости (характеризуемой модулем упругости E) полимера, а также от геометрических размеров деформирующей области (диаметра штока a и толщины пленки h) отрыв может быть одним из трех типов, области для которых показаны на рис. 7. При этом адгезионному типу разрушения отвечают области I и III: в первом случае отрыв происходит вдоль края области контакта, во втором — вслед-

ствие роста дефектов **вдоль** поверхности металлического штока. Область II относится к очень мягким чувствительным к давлению адгезивам, когда при отрыве дефекты (поверхностные и объемные) растут **вглубь** адгезива. Здесь возможны как адгезионный, так и когезионный тип разрушения. Адгезивы, свойства которых соответствуют границе между областями II и III для данных параметров теста зондирования липкости, обладают наилучшими с практической точки зрения свойствами: они имеют довольно значительную величину работы адгезии W_a и одновременно демонстрируют адгезионный тип разрушения без фибрилляции полимера.

Следует отметить, что при построении диаграммы (рис. 7) в работе [43] не учитывались процессы, происходящие на длительных временных масштабах, такие как возможная миграция одного из компонентов к/от поверхности, частичная кристаллизация адгезива, вызванная поверхностью штока, и т.д. Поскольку в настоящей работе формирование адгезионного контакта происходит за время порядка 1 с, можно считать, что указанные процессы не вносят значительного вклада в формирование контакта, и изменение типа адгезионного разрушения не происходит.

По данным рис. 2, температура, при которой происходит смена типа разрушения (т.е. переход из области III в область II на рис. 7), для полимера МРТСНСiOPr лежит между 23 и 35°C, что соответствует модулю сдвига в этом интервале около 0.15 МПа (рис. 6а). Приведенные данные дают для модуля G_0 величину порядка 1 Дж/м², что согласуется с поверхностной энергией некоторых металлов [44].

Для полимера МРТСНСiOBu все полученные кривые зондирования липкости соответствуют мягкому адгезиву (рис. 3), тип отрыва при этом отвечает области II на рис. 7. Это означает, что температура, при которой изменяется тип разрушения (при которой полимер МРТСНСiOBu обладает наилучшими адгезионными свойствами), лежит ниже левой границы интервала, доступного авторам работы. Если предположить, что переход от пропильной группы к бутильной незначительно влияет на величину модуля G_0 , то можно рассчитать, что наилучшие адгезионные свойства МРТСНСiOBu будут наблюдаться при температуре около -10°C. Как следует из данных рис. 6б, это температура, которой соответствует модуль сдвига 0.15 МПа. Дальнейший переход к более длинным алкильным группам, по-видимому, будет способствовать понижению температур стеклования полимеров, а их адгезионные свойства при отрицательных температурах будут усиливаться. Данный факт, однако, требует проверки и дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые на примере метатезисных политрициклононенов с триалкоксисилильными группами показана возможность получения чувствительных к давлению адгезивов на основе полинорборненов. Метатезисные полимеры в отличие от аддитивных проявляют свойства чувствительной к давлению адгезии. Исследованы адгезионные свойства двух метатезисных гомополимеров с три(*n*-пропокси)силильными и три(*n*-бутоксисилильными боковыми заместителями при разной температуре. Переход от пропокси- к бутокси-группам приводит к понижению температуры стеклования и улучшению адгезионных свойств. Рассматриваемые кремнийсодержащие полинорборнены продемонстрировали величину работы адгезии, близкую к классическим чувствительным к давлению адгезивам. Ожидается, что синтез новых метатезисных политрициклононенов с более длинными алкильными группами (например, децильными) в три(*n*-алкокси)силильных боковых заместителях позволит получить адгезивы с оптимальными свойствами в области отрицательных температур.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kord Forooshani P., Lee B.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2017. V. 55. № 1. P. 9.
2. *Lauto A., Mawad D., Foster L.J.R.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. № 4. P. 464.
3. *Bre L.P., Zheng Y., Pego A.P., Wang W.* // Biomater. Sci. 2013. V. 1. № 3. P. 239.
4. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. P. 1.
5. *Blank F., Janiak C.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 827.
6. *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.
7. *Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H.* // Chem. Rev. (Washington). 2010. V. 110. № 3. P. 1746.
8. *Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.S.* // Polymer. 2018. V. 153. P. 626.
9. *Ivin K.J., Mol J.C.* // Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization (2). London: Acad. Press, 1997. P. 224.
10. *Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Rogan Y.V., Yampol'skii Y.P., Finkel'shtein E.S.* // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. № 11–12. P. 1233.
11. *Gaylord N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M., Martan M.* // J. Macromol. Sci. A. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
12. *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.
13. *Cunico R.F.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 7. P. 929.
14. *Nicolaou K.C., Snyder S.A., Montagnon T., Vassilikogiannakis G.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. V. 41. № 10. P. 1668.
15. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Lakhtin V.G., Genaev A.M., Tavtorkin A.N., Finkelshtein E.S.* // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. № 5. P. 344.
16. *Bulgakov B.A., Bermeshev M.V., Demchuk D.V., Lakhtin V.G., Kazmin A.G., Finkelshtein E.S.* // Tetrahedron. 2012. V. 68. № 9. P. 2166.
17. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 1. P. 143.
18. *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.
19. *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.
20. *Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Borisov I., Shantarovich V., Lakhtin V., Volkov V., Finkelshtein E.* // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. № 17. P. 1966.
21. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 22. P. 8055.
22. *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.
23. *Katsumata T., Shiotsuki M., Sanda F., Masuda T.* // Polymer. 2009. V. 50. № 6. P. 1389.
24. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchii 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.
25. *Kang B.-G., Kim D.-G., Register R.A.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3702.
26. *Kim D.-G., Takigawa T., Kashino T., Burtovyy O., Bell A., Register R.A.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 19. P. 6791.
27. *Daigle J.-C., Dube-Savoie V., Tavares A.C., Claverie J.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 12. P. 2669.
28. *Pierre F., Commariou B., Tavares A.C., Claverie J.* // Polymer. 2016. V. 86. P. 91.
29. *Kim T., Lim S., Park S.-R., Han C.J., Lee M.H.* // Polymer. 2015. V. 66. P. 67.
30. *Park J.H., Yun C., Koh T.-W., Do Y., Yoo S., Lee M.H.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 14. P. 5422.
31. *Chang C., Bell A., Shick R.A., Seger L.D., Rhodes L.F., Benedikt G.M.* // J. Photopolym. Sci. Technol. 2014. V. 27. № 4. P. 497.
32. *Yamashita T., Ishikawa T., Yoshida T., Hayama T., Araki T., Aoyama H., Hagiwara T., Itani T., Fuji K.* // J. Photopolym. Sci. Technol. 2005. V. 18. № 5. P. 631.
33. *Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Junk C.P., Leffew K.W., Petrov V.A., Qiu W.,*

- Schadt F.L., Tran H.V., Zumsteg F.C.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 9. P. 3252.
34. *Molina de la Torre J.A., Albéniz A.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 22. P. 2911.
35. *Molina de la Torre J.A., Albéniz A.C.* // *Chem-CatChem*. 2016. V. 8. № 13. P. 2241.
36. *Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B.L., Li X., Claverie J.P.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 3. P. 920.
37. *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.
38. *Grove N.R., Kohl P.A., Bidstrup-Allen S.A., Shick R.A., Goodall B.L., Jayaraman S.* // *MRS Proceedings*. 1997. V. 476. P. 3.
39. *Feldstein M.M., Bovaldinova K.A., Bermesheva E.V., Moscalets A.P., Dormidontova E.E., Grinberg V.Y., Khokhlov A.R.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 16. P. 5759.
40. *Josse G., Sergot P., Creton C., Dorget M.* // *J. Adhes.* 2004. V. 80. № 1–2. P. 87.
41. *Gdalin B.E., Bermesheva E.V., Shandryuk G.A., Feldstein M.M.* // *J. Adhes.* 2011. V. 87. № 2. P. 111.
42. *Dahlquist C.A.* // *Treatise on Adhesion and Adhesives*. 1969. V. 2. P. 219.
43. *Creton C., Hooker J., Shull K.R.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 16. P. 4948.
44. *Keene B.J.* // *Int. Mater. Rev.* 1993. V. 38. № 4. P. 157.