

УДК 541:183:532.64

## ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОНОМЕРНОМ ЗВЕНЕ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ<sup>1</sup>

© 2013 г. Ю. Г. Богданова\*, В. Д. Должикова\*, М. Л. Грингольц\*\*, Ю. В. Костина\*\*,  
Н. А. Тихонов\*, А. Ю. Алентьев\*\*

\* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1/3

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 19.09.2012 г.  
Принята в печать 28.02.2013 г.

Методом смачивания исследованы поверхностные свойства полинорборненов, полученных метатезисной полимеризацией. При введении триметилсилильных групп в мономерное звено понижается удельная свободная поверхностная энергия исследованных полимеров. Установлено, что величина дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии коррелирует с величинами свободного объема и газопроницаемости исследованных полимеров. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной ИК-фурье-спектроскопии показано, что при нагревании на воздухе исследованные полинорборнены подвергаются окислительной сшивке, которая приводит к увеличению их удельной свободной поверхностной энергии. Определена межфазная энергия сшитых полинорборненов на границах с жидкостями, моделирующими полярную и неполярную фазы, и рассчитаны величины работы адгезии сшитых полинорборненов к модельным жидкостям. Установлено, что при введении триметилсилильных групп уменьшается работа адгезии полимера к полярной фазе и увеличивается работа адгезии при совмещении полярной и неполярной фаз.

DOI: 10.7868/S0507547513080011

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка принципов направленного синтеза новых полимеров для создания на их основе материалов широкого спектра применения — актуальное направление современного полимерного дизайна. Перспективными объектами для таких исследований являются полинорборнены (ПНБ) — продукты метатезисной полимеризации норборнена (бицикло-[2,2,1]-гепт-2-ена) и его производных по механизму метатезиса [1–3].

Промышленный полинорборнен с высокой молекулярной массой (более  $10^6$ ), получаемый с использованием катализатора на основе  $\text{RuCl}_3$  в спиртовой среде, нашел применение для изготовления резин, обладающих уникальными вибро- и звукогасящими характеристиками [3–5]. С конца 70-х гг. XX века фирмой “CdF Chimie” был начат

выпуск этого полимера под торговой маркой “Norsorex®”. С 2007 г. Norsorex®APX производит фирма “Astrotech Advanced Elastomerproducts GmbH”, рекламирующая его в качестве высокоэффективного сорбента для ликвидации проливов нефтепродуктов, в том числе на воде [6].

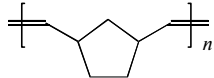
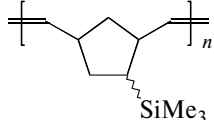
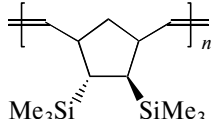
В настоящее время систематические исследования физико-химических свойств ПНБ связаны с перспективой их применения в мембранном газоразделении, что обусловлено высокими значениями газопроницаемости пленок [7–10]. Принципиальная возможность тонкого регулирования этих свойств связана с чувствительностью свободного объема полимеров к химическому строению заместителей в структуре полимерной цепи [11].

Анализ патентной литературы показывает, что вследствие низкой диэлектрической проницаемости, а также из-за наличия реакционноспособных двойных связей в мономерном звене ПНБ могут представлять интерес для использования их в качестве адгезивов [12, 13].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-08-01303-а).

E-mail: yulibogd@yandex.ru (Богданова Юлия Геннадиевна).

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных ПНБ

Полинонборборнен	Формула	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Соотношение <i>цис</i> : <i>транс</i> конфигураций (ЯМР $^1\text{H}$ )
ПНБ-1		1100	2.2	20 : 80
ПНБ-2		500	2.5	30 : 70
ПНБ-3		470	1.9	10 : 90

Возможность использования полимеров для решения практических задач во многом определяется энергетическими характеристиками их поверхностей при контакте с различными средами. Удельная свободная поверхностная энергия  $\gamma_{SV}$  отражает характер межмолекулярных взаимодействий внутри фазы полимера. Межфазная энергия границы полимер–жидкость  $\gamma_{SL}$  определяет стабильность механических характеристик полимера при контакте с различными средами. Эта величина также важна для сопоставления адгезионных свойств полимеров по отношению к фазам различной полярности [14].

Цель данной работы – определение энергетических характеристик поверхностей ПНБ ( $\gamma_{SV}$  и  $\gamma_{SL}$ ) на различных границах раздела, а также изучение влияния строения мономерного звена и термической обработки на  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  и адгезионные характеристики ПНБ.

Таблица 2. Поверхностное натяжение тестовых жидкостей ( $\gamma_{LV}$ ), его полярная ( $\gamma_{LV}^p$ ) и дисперсионная ( $\gamma_{LV}^d$ ) составляющие

Жидкость	Чистота	$\gamma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{LV}^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{LV}^p$ , мДж/м <sup>2</sup>
Вода	Бидистиллят	72.6	21.8	50.8
Формамид	>99.5%	58.2	39.5	18.7
Этиленгликоль	>99%	48.3	29.3	19.0
ДМСО	>99%	44.0	36.0	8.0

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследован ряд ПНБ: полинонборборнен, не содержащий боковых групп (ПНБ-1), поли(5-триметилсилилнорборборнен) (ПНБ-2) и поли[экзо,эндо-5,6-бис(триметилсилил)норборборнен] (ПНБ-3) (табл. 1). Синтез ПНБ-1 подробно описан в работе [5]. Полинонборборнены с триметилсилильными заместителями получали ранее с использованием различных Ru- и W-содержащих катализаторов [10, 15]; в настоящей работе ПНБ-1 и ПНБ-2 синтезировали с использованием катализатора Граббса  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  [15], ПНБ-3 – катализатора  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [10]. Все полимеры содержали 0.1 мол. % 2,2'-метиленабис-(6-трет-бутил-4-метилфенола). ЯМР-спектры растворов полимеров в  $\text{CDCl}_3$  (спектрометр “Bruker Avancer™ 600”) соответствовали литературным данным [10, 15]. ММ полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе высокого давления “Waters” с рефрактометрическим детектором (колонка Microgel mix 1–5 мкм 500 мм, 7.7 мм Chrompack, растворитель толуол, объем пробы 100 мкл, концентрация образцов 1 мг/мл). Калибровку осуществляли по ПС-стандартам.

Для определения энергетических характеристик поверхностей ПНБ использовали метод смачивания [16]. Значения удельной свободной поверхностной энергии  $\gamma_{SV}$ , ее полярной  $\gamma_{SV}^p$  и дисперсионной  $\gamma_{SV}^d$  составляющих рассчитывали по уравнению Оуэнса–Вендта [16]:

$$1 + \cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^p} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\gamma_{LV}}, \quad (1)$$

где  $\theta$  – краевой угол капли тестовой жидкости на поверхности полимера,  $\gamma_{LV}^p$  и  $\gamma_{LV}^d$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения жидкости  $\gamma_{LV}$  (табл. 2).

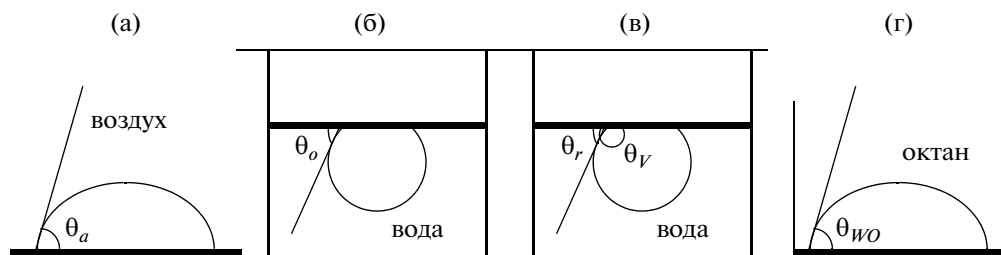


Рис. 1. Схема измерения краевых углов в условиях натекания  $\theta_a$  (а), оттекания  $\theta_r$  (б) и избирательного смачивания  $\theta_O$  и  $\theta_{WO}$  (в, г).

Краевые углы  $\theta$  на поверхности полимерных пленок измеряли методом сидящей капли (рис. 1). Пленки наносили на твердый носитель — алюминиевые пластинки ( $15 \times 10 \times 0.5$  мм) — поливом из раствора полимера в толуоле (0.5 мас. %) с последующим высушиванием в течение 48 ч на воздухе или в режимах, индивидуальных для каждого образца, определенных методами высокотемпературной ИК-фурье-спектроскопии и термического анализа. Толщина пленок 5–7 мкм.

В качестве параметров прогноза адгезионных свойств ПНБ после термообработки использовали величины работы адгезии пленок к жидкостям, моделирующим полярную (вода) и неполярную (октан) фазы [14]:

- 1) работа адгезии к полярной фазе (вода)

$$Wpp = \gamma_{SV} + \gamma_W - \gamma_{S(W)W}$$

- 2) работа адгезии к неполярной фазе (октан)

$$Wdd = \gamma_{SV} + \gamma_O - \gamma_{SO}$$

- 3) работа адгезии к полярной и неполярной фазам (вода, октан)

$$Wdp = \gamma_{SO} + \gamma_W - \gamma_{S(O)W},$$

где  $\gamma_W$  и  $\gamma_O$  — поверхностное натяжение воды и октана,  $\gamma_{S(W)W}$  и  $\gamma_{SO}$  — межфазная энергия поверхности ПНБ—вода и ПНБ—октан,  $\gamma_{S(O)W}$  — межфазная энергия поверхности уравновешенной с октаном ПНБ—вода.

Для определения значений межфазной энергии  $\gamma_{S(W)W}$ ,  $\gamma_{SO}$  и  $\gamma_{S(O)W}$  использовали методику Рукенштейна, в соответствии с которой пленки ПНБ на твердом носителе помещали в воду или октан на 24 ч, а затем измеряли краевые углы каплей октана  $\theta_O$  и пузырьков воздуха  $\theta_V$  (рис. 1б, 1в) на поверхности образцов, погруженных в воду, и краевые углы каплей воды  $\theta_{WO}$  (рис. 1г) на поверхности образцов в среде октана [17].

Расчет  $\gamma_{S(W)W}$  проводили по уравнению

$$\gamma_{S(W)W} = \{(\gamma_{SW}^p)^{1/2} - (\gamma_W^p)^{1/2}\}^2 + \{(\gamma_{SW}^d)^{1/2} - (\gamma_W^d)^{1/2}\}^2,$$

где  $\gamma_{SV}^p$  и  $\gamma_{SV}^d$  — полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной

энергии полимеров, уравновешенных с водой;  $\gamma_{SV}^p$  и  $\gamma_{SV}^d$  определяли следующим образом:

$$\gamma_{SW}^p = (\gamma_W - \gamma_O - \gamma_{OW} \cos \theta_O)^2 / 4\gamma_W^p$$

( $\gamma_{OW} = 50.8$  мДж/м<sup>2</sup> — межфазное натяжение на границе октан—вода,  $\gamma_W$  и  $\gamma_O$  — поверхностное натяжение воды и октана соответственно) и

$$\gamma_{SW}^d = (\gamma_{OW} \cos \theta_O - \gamma_W \cos \theta_V + \gamma_O)^2 / 4\gamma_O$$

Величину  $\gamma_{S(O)W}$  находили по выражению

$$\gamma_{S(O)W} = \gamma_{SW}^p + \{(\gamma_{SO}^d)^{1/2} - (\gamma_W^d)^{1/2}\}^2$$

Значения  $\gamma_{SO}$  рассчитывали по уравнению:

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SO}^d + \gamma_{SO}^p + \gamma_O - 2(\gamma_{SO}^d \gamma_O)^{1/2},$$

в котором полярная составляющая межфазной энергии полимера, насыщенного октаном, на границе с октаном  $\gamma_{SO}^p = (\gamma_{OW} \cos \theta_{WO} + \gamma_W - \gamma_O) / 2$  [17]. Все измерения краевых углов проводили с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой при 20°C. Точность измерения краевых углов 1°, точность определения  $\gamma$  составляет 1 мДж/м<sup>2</sup>.

Взаимодействие ПНБ с кислородом воздуха при термообработке изучали методами высокотемпературной ИК-фурье-спектроскопии, ТГА и ДСК.

Исследование ПНБ в виде порошка методом синхронного термического анализа (СТА), включающего сочетание методов ТГА и ДСК, на воздухе и в атмосфере аргона проводили на приборе “Netzsch Jupiter Sta 449” при скорости нагревания 5 град/мин; масса навески каждого полимера 20 мг. Температуру стеклования ПНБ в атмосфере аргона определяли методом ДСК на приборе “Mettler-4000” при скорости нагревания 20 град/мин; масса навески 20 мг.

ИК-спектры пленок ПНБ регистрировали на вакуумном ИК-фурье-спектрометре “IFS 66v/s” в режиме пропускания в диапазоне 4000–400 см<sup>−1</sup> с разрешением 1 см<sup>−1</sup>. Для приготовления образцов раствор ПНБ в толуоле (0.5 мас. %) наносили на оптические окна из кремния с последующим высушиванием на воздухе в течение 48 ч, десорбцию

**Таблица 3.** Данные термоанализа для полинорборненов

Образец	$T_c$ , °C, (аргон)	Температура экзотермического пика, °C			Температура начала разложения, °C	
		начало	максимум	окончание	на воздухе	в аргоне
ПНБ-1	37	114	121	129	421	415
ПНБ-2	102	158	164	173	318	406
ПНБ-3	167	201	205	209	299	403

остаточного растворителя из пленок контролировали по отсутствию полос поглощения соответствующих функциональных групп в ИК-спектрах. Спектры регистрировали в двух режимах: ступенчатого нагрева (на воздухе и в вакууме 0.0004 мбар) и в изотермическом режиме (на воздухе). При ступенчатом нагреве образцы помещали в термостатируемую ячейку кюветного отделения спектрометра и нагревали от комнатной температуры до 200°C с интервалом 30°C. В области температур, соответствующей по данным СТА экзотермической реакции взаимодействия ПНБ с кислородом воздуха, интервал ступенчатого нагрева уменьшали до 10°C. По достижении заданной температуры образцы термостатировали 20 мин, затем записывали спектр. Анализ ИК-спектров позволил получить зависимости оптической плотности полос поглощения от температуры, характеризующие изменение химической структуры полимера при термообработке.

В изотермическом режиме образцы ПНБ нагревали до оптимальной температуры термообработки, установленной анализом термических кривых, полученных для ступенчатого режима и СТА, и регистрировали ИК-спектры каждые 20 мин в течение 2–3 ч, прекращая эксперимент при отсутствии изменений оптической плотности полос поглощения, приписанных продуктам окисления полимера.

Идентичность качественного состава полимеров в объеме и на поверхности пленок ПНБ до и после термообработки подтверждена сопоставлением ИК-спектров пропускания и отражения при 20°C. Спектры НПВО записывали на ИК-фурье-спектрометре “Perkin-Elmer Spectrum 100” с приставкой в диапазоне от 4000 до 600 см<sup>-1</sup> (ZnSe кристалл, глубина проникновения излучения в образец 0.2 мкм).

Сопоставление результатов, полученных методами высокотемпературной ИК-фурье-спектроскопии и СТА, позволили определить условия формирования полимерных пленок со стабильными энергетическими характеристиками поверхностей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Термический анализ*

Значения температуры стеклования ПНБ, определенные методом ДСК в аргоне (табл. 3), закономерно повышаются с увеличением количества триметилсилильных заместителей в мономерном звене норборнена, что указывает на существенное влияние триметилсилильных заместителей на жесткость полимерной цепи.

При анализе полимеров методом СТА в аргоне не наблюдается изменений теплоемкости и массы образцов до начала процесса разложения. При этом термостойкость ПНБ в инертной атмосфере мало зависит от наличия и количества триметилсилильных заместителей: все полимеры начинают разлагаться выше 400°C (табл. 3). В то же время при проведении эксперимента на воздухе имеет место резкая потеря термостойкости для триметилсилилзамещенных ПНБ по сравнению с незамещенным полимером. Так, если для ПНБ-1 температура начала разложения на воздухе близка к температуре начала его разложения в аргоне, то для ПНБ-2 и ПНБ-3 температура начала разложения образцов на воздухе на ~100°C ниже, чем в аргоне (табл. 3).

На всех термограммах, полученных методом СТА на воздухе, при температурах выше температуры стеклования (табл. 3), но значительно ниже температуры начала разложения полимеров наблюдается узкий экзотермический пик, температура максимума которого закономерно растет с увеличением числа триметилсилильных заместителей в исходном норбормене. В той же области температур методом ТГА зафиксировано небольшое увеличение массы образца от 1 до 2%. В работе [18] при 90°C фиксировали экзотермический пик на термограммах ПНБ-1, полученных методом СТА, и объясняли его появление возможностью адсорбции газов в ПНБ-1. Однако наблюдаемый экзотермический эффект вместе с увеличением массы образца может быть вызван и окислительными процессами, сходными с описанными для ПНБ-1 при его фотохимическом окислении на воздухе [19].

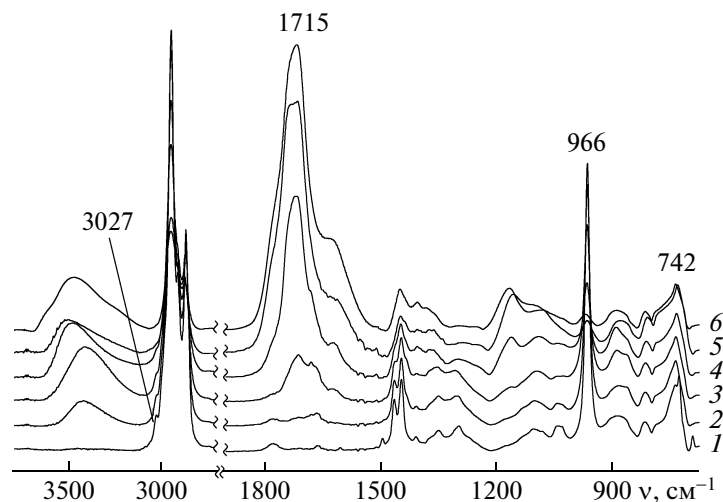


Рис. 2. ИК-спектры пропускания ПНБ-1 при нагревании пленки на воздухе при 20 (1), 60 (2), 80 (3), 120 (4), 190°C (5) и после охлаждения (6).

#### ИК-фурье-спектроскопия

При нагревании на воздухе пленок ПНБ в ИК-спектрах всех образцов (рис. 2) регистрируется появление и рост интенсивности полос поглощения в области  $3500\text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям гидроксильных групп ( $\nu_{\text{OH}}$ ), а также в области  $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  и при  $1155\text{ см}^{-1}$ , что соответствует образованию карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$ , входящих в состав кетонов, сложных эфиров и кислот [20]. С ростом интенсивности полос поглощения карбонильных групп понижается интенсивность полос поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в двойной связи ( $3027\text{ см}^{-1}$ ) и двойных связей с *транс*-положением заместителей при  $966\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Интенсивность полос поглощения двойных связей с *цис*-положением заместителя ( $740\text{ см}^{-1}$ ) практически не меняется.

Начало указанных изменений в спектрах наблюдается при нагревании на воздухе ПНБ-1 при  $T \geq 60^\circ\text{C}$ , ПНБ-2 при  $T \geq 120^\circ\text{C}$  и ПНБ-3 при  $T \geq 170^\circ\text{C}$  (рис. 2, 3). При нагревании пленок в вакууме описанных выше изменений в ИК-спектрах исследованных образцов не отмечено. Таким образом, анализ ИК-спектров показывает, что при термообработке ПНБ на воздухе в образце уменьшается содержание *транс*-замещенной двойной связи и образуются карбоксилатные, кетонные и сложноэфирные группы.

С целью определения температуры изотермического режима [21] для исследования структурных изменений в ПНБ при окислении методом ИК-фурье спектроскопии в качестве аналитических полос были выбраны валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ( $1715\text{ см}^{-1}$ ) и деформационные колебания в *транс*-замещенной двойной связи  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  ( $966\text{ см}^{-1}$ ). Для аналитических полос всех иссле-

дованных ПНБ были построены зависимости оптической плотности от температуры термообработки образцов. При изменении хода зависимостей (рис. 4) методом касательных определяли температуры регистрации ИК-спектров ПНБ в изотермическом режиме, сопоставляя полученные результаты с данными СТА. На основании этих зависимостей и результатов СТА были определены температуры для регистрации ИК-спектров в изотермическом режиме. Они составили  $120^\circ\text{C}$  для ПНБ-1,  $150^\circ\text{C}$  для ПНБ-2 и  $180^\circ\text{C}$  для ПНБ-3. При указанных температурах были получены зависимости оптической плотности аналитических полос поглощения от времени термообработки (рис. 5), из которых было найдено время,

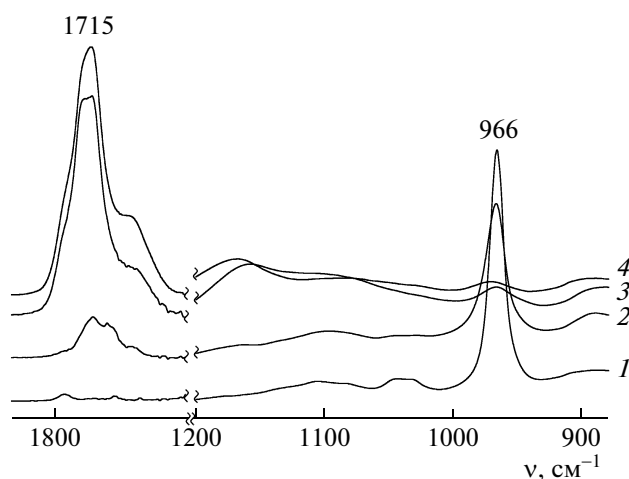


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров пропускания ПНБ-1 в области поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  и  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  в *транс*-положении к связи  $\text{C}=\text{C}$  при нагревании пленки на воздухе при 20 (1), 80 (2),  $190^\circ\text{C}$  (3) и после охлаждения (4).

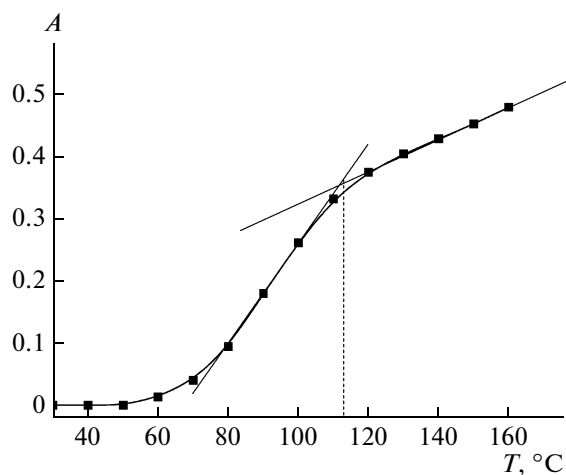


Рис. 4. Температурная зависимость оптической плотности полосы поглощения при  $1715\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) для ПНБ-1.

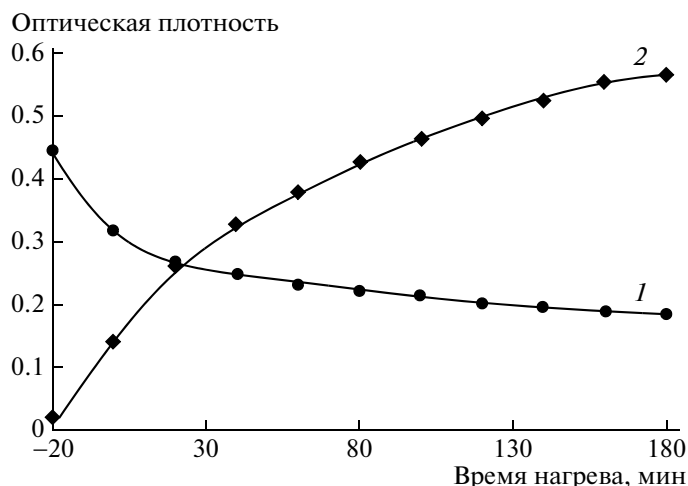


Рис. 5. Зависимость оптической плотности полос поглощения  $\delta_{\text{CCH}}$  ( $966\text{ см}^{-1}$ ) (1) и  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $1715\text{ см}^{-1}$ ) (2) от времени нагрева в спектрах ПНБ-1 при  $120^\circ\text{C}$ .

за которое химические реакции, протекающие при термообработке ПНБ, полностью завершаются: 3 ч для ПНБ-1 и 2.5 ч для ПНБ-2 и ПНБ-3.

После термообработки все исследованные полимеры теряют растворимость в толуоле, хлороформе, тетрагидрофуране, в том числе и при кипячении: наличие растворимой фракции в термоокисленных образцах экспериментально зафиксировать не удалось. Нерастворимость полимеров в совокупности с образованием сложноэфирных групп подтверждают предположение, сделанное на основании данных СТА, о протекании термоокислительной сшивки ПНБ на воздухе,

выяснение механизма которой является задачей самостоятельного научного исследования.

Сопоставление ИК-спектров пропускания (рис. 2) и отражения (рис. 6), показывает, что состав ПНБ в поверхностном слое до и после термообработки на воздухе не отличается от состава в объеме пленок.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии и СТА были определены условия термообработки образцов пленок ПНБ для получения образцов со стабильными поверхностными свойствами.

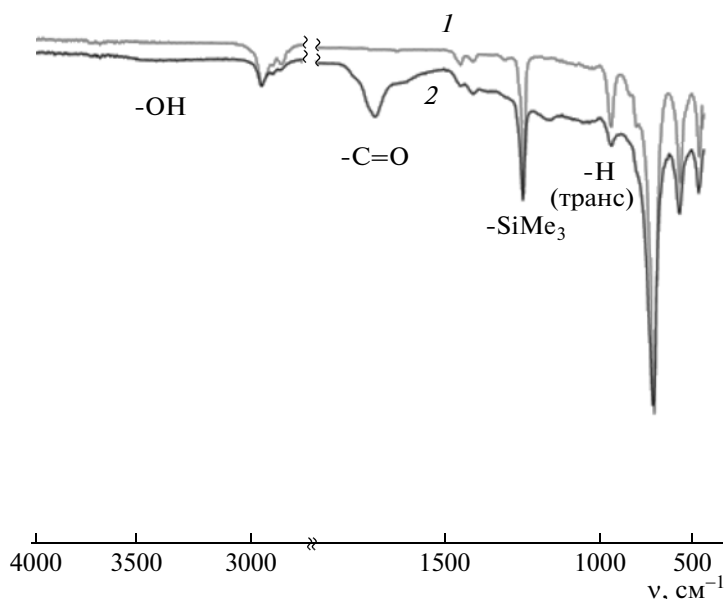


Рис. 6. ИК-спектры отражения исходного образца ПНБ-2 (1) и образца после термообработки в течение 2.5 ч при  $150^\circ\text{C}$  (2).

**Таблица 4.** Краевые углы тестовых жидкостей на поверхности ПНБ

Полимер	$\theta_a$ , град	$\theta_r$ , град	$\Delta\theta$ , град	$\theta_a$ , град		
	вода			формаид	этиленгликоль	ДМСО
ПНБ-1	92/80	77/59	15/21	77/60	68/52	60/42
ПНБ-2	95/84	83/58	12/26	83/74	74/70	68/65
ПНБ-3	100/97	93/75	7/22	88/84	83/74	81/72

Примечание. Здесь и в табл. 5 в числителе — для исходного ПНБ, в знаменателе — для сшитого.

### Метод смачивания

Поверхность несшитых ПНБ плохо смачивается водой: для всех исследованных образцов  $\theta_a > 90^\circ$  (табл. 4). При этом с увеличением числа триметилсилильных заместителей в мономерном звене повышается значение краевого угла натекания воды, что указывает на гидрофобизацию поверхности в результате экранирования двойных связей триметилсилильными группами. При смачивании поверхностей ПНБ водой наблюдается достаточно большой гистерезис  $\Delta\theta$ , который уменьшается в ряду ПНБ-1—ПНБ-2—ПНБ-3. Термоокислительная сшивка приводит к увеличению  $\Delta\theta$  и к гидрофилизации поверхностей ПНБ, что согласуется с данными ИК-спектроскопии о наличии полярных групп на поверхности сшитых образцов.

Удельная свободная поверхностная энергия ПНБ при введении триметилсилильных групп в мономерное звено уменьшается за счет уменьшения  $\gamma_{SV}^d$ ; при этом  $\gamma_{SV}^p \sim \text{const}$  (табл. 5). Понижение  $\gamma_{SV}^d$  обусловлено уменьшением плотности упаковки звеньев макромолекул и, как следствие, — полимерных цепей в поверхностном слое.

О плотности упаковки звеньев макромолекул дают информацию две величины: мольный объем  $V_m = M_m/\rho$  (где  $M_m$  — молярная масса мономерного звена,  $\rho$  — плотность полимера) и газопроницаемость, непосредственно связанная со свободным объемом полимеров (табл. 6). Плотность  $\rho$  находили методом гидростатического взвешивания, долю свободного объема  $FFV$  рассчитывали по формуле Бонди:

$$FFV = 1 - 1.3V_w\rho/M,$$

где  $\rho$  — экспериментально измеренная плотность полимера (по литературным данным),  $V_w$  — ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, полученный по методу Аскадского [24].

При введении триметилсилильных групп в полимерную цепь уменьшается плотность, значительно увеличивается мольный объем (понижается плотность упаковки полимерных цепей) и возрастает газопроницаемость в ряду пленок ПНБ-1—ПНБ-2—ПНБ-3. Плотность, свободный объем

и газопроницаемость характеризуют объемные свойства вещества, а  $\gamma_{SV}^d$  — поверхностные. Полученные данные демонстрируют взаимосвязь плотности упаковки полимерных цепей в объеме и в поверхностном слое полимерных пленок и показывают, что  $\gamma_{SV}^d$  можно использовать как индикатор изменения свободного объема полимера при изменении его структуры.

Окислительная сшивка приводит к увеличению  $\gamma_{SV}$  для всех изученных ПНБ. Наиболее ярко оно выражено для ПНБ-1 и обусловлено возрастанием  $\gamma_{SV}^d$ , по-видимому, за счет образования межцепных сшивок, которое стерически более затруднено в случае ПНБ-2 и ПНБ-3. Несмотря на то, что ИК-спектры НПВО указывают на наличие полярных групп в поверхностном слое,  $\gamma_{SV}^p$  заметно меняется только для ПНБ-2.

Энергетические характеристики поверхностей ПНБ на границах с модельными жидкостями представлены в табл. 7. Для несшитых ПНБ не удалось определить равновесные значения  $\theta_0$ , поскольку эти образцы впитывают октан [25]. Сшитые образцы не впитывают октан и, кроме того, обладают более стабильными физико-химическими свойствами. Поэтому дальнейший анализ равновесных краевых углов в модельных системах полимер—жидкость проводили только для сшитых полимеров.

Введение триметилсилильных групп приводит к увеличению межфазной энергии ПНБ на границе с водой  $\gamma_{S(W)W}$  (табл. 7). Дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной

**Таблица 5.** Удельная свободная поверхностная энергия пленок ПНБ ( $\gamma_{SV}$ , мДж/м<sup>2</sup>), ее полярная ( $\gamma_{SV}^p$ ) и дисперсионная ( $\gamma_{SV}^d$ ) составляющие

Полимер	$\gamma_{SV}^d$	$\gamma_{SV}^p$	$\gamma_{SV}$
ПНБ-1	20/27	4/6	24/34
ПНБ-2	15/14	4/10	20/24
ПНБ-3	12/16	5/4	16/20

Таблица 6. Физико-химические характеристики ПНБ

Полимер	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$FFV$	Коэффициент газопроницаемости, Баррер		Литература
			H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
ПНБ-1	0.98	0.16	26	3	[22]
ПНБ-2	0.92	0.20	90 (65)	21 (17)	[23]
ПНБ-3	0.90	0.22	375	95	[10]

Таблица 7. Энергетические характеристики поверхностей сшитых ПНБ  $\gamma$  (мДж/м<sup>2</sup>) на границах с водой и октаном

Полимер	$\gamma_{S(W)W}$	$\gamma_{SW}$	$\gamma_{SW}^p$	$\gamma_{SW}^d$	$\gamma_{SO}$	$\gamma_{SO}^p$	$\gamma_{S(O)W}$
ПНБ-1	3	33	30	29	1	1	30
ПНБ-2	5	18	28	33	1	1	29
ПНБ-3	6	29	25	36	1	1	26

энергии при контакте с водой ( $\gamma_{SV}^d$ ) в случае ПНБ-1 практически не меняется по сравнению с воздухом ( $\gamma_{SV}^d$ ), тогда как для ПНБ-2 и ПНБ-3  $\gamma_{SV}^d$  в ~2 раза превышает  $\gamma_{SV}^d$ . Поскольку ПНБ характеризуются низким водопоглощением [25], полученный результат указывает на сохранение лабильности полимерных цепей сшитых полимеров и на возможность их переориентации в поверхностном слое таким образом, чтобы обеспечить минимальную равновесную межфазную энергию ПНБ на границе с водой  $\gamma_{S(W)W}$ . Это предположение подтверждается сопоставлением равновесных значений  $\gamma_{S(W)W}$ , определенных по методике Рукенштейна, и  $\gamma_{SW}$ , рассчитанных с помощью молекулярной теории смачивания [26]: при отсутствии лабильности макромолекул на границе полимер–вода приведенные значения должны быть близки (табл. 7).

Межфазная энергия ПНБ, уравновешенных с октаном, на границе с водой  $\gamma_{S(O)W}$  уменьшается

при введении триметилсилильных групп в норборнен, а равновесная межфазная энергия ПНБ на границе с октаном  $\gamma_{SO}$  близка к 1 мДж/м<sup>2</sup> для всех полимеров (табл. 7), несмотря на то, что в поверхностном слое сшитых ПНБ присутствуют полярные группы. Этот результат также указывает на лабильность полимерных цепей сшитых ПНБ в поверхностном слое при контакте с неполярной жидкостью.

С использованием значений равновесной межфазной энергии границы полимер–жидкость была рассчитана работа адгезии ПНБ к жидкостям, моделирующим полярную и неполярную фазы (рис. 7). Из всех изученных полимеров ПНБ-1 характеризуется наибольшими значениями работы адгезии к октану  $W_{dd}$  и воде  $W_{pp}$ . Это позволяет полагать, что при совмещении двух неполярных и двух полярных фаз ПНБ-1 может быть наилучшим адгезивом в ряду исследованных полимеров. При введении триметилсилильных групп в мономерные звенья ПНБ понижается работа адгезии полимеров как к воде, так и к октану (рис. 7), в то время как значения  $W_{dp}$  близки для всех полимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при нагревании на воздухе ПНБ подвергаются окислительной сшивке, которая приводит к увеличению их удельной свободной поверхностной энергии и обеспечивает стабильные поверхностные свойства полимерных пленок. Полученные результаты показывают, что путем введения заместителей в звенья норборнена, а также подбором условий термоокислительной сшивки можно направленно изменять адгезионные свойства полинорборненов. Для выявления факторов, влияющих на физико-химические свойства сшитых ПНБ, необходимо

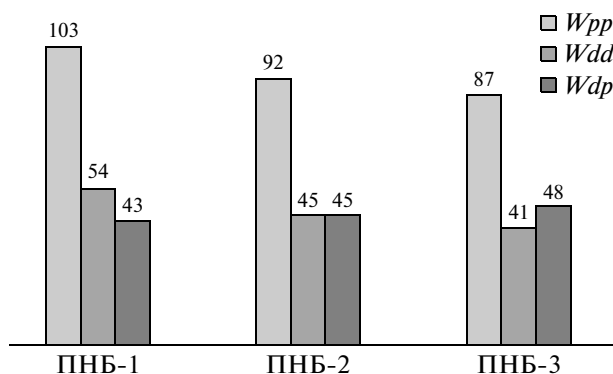


Рис. 7. Работа адгезии  $W$  (мДж/м<sup>2</sup>) ПНБ к октану  $W_{dd}$ , воде  $W_{pp}$ , к воде и октану  $W_{dp}$ .



дальнейшее детальное исследование механизма их термоокислительной сшивки.

Авторы выражают благодарность Л.Э. Старанниковой (ИНХС РАН) за определение плотности ПНБ-3 и Ю.М. Шульге (ИПХФ РАН) за регистрацию ИК-спектров отражения ПНБ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маковецкий К.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
2. Handbook of Metathesis / Ed. by R.H. Grubbs. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 3.
3. *Ohm R.F., Vial T.M.* // J. Elastom. Plast. 1978. V. 10. № 2. P. 150.
4. *George B., Kaufman G.B., Mason S.W., Seymour R.B.* // J. Chem. Ed. 1990. V. 67. № 3. P. 198.
5. *Mol J.C.* // J. Mol. Cat. A. 2004. V. 213. P. 39.
6. Astrotech Advanced Elastomerproducts GmbH <http://astrotech.at/index.php/norsorex.html>
7. *Dorkenoo K.D., Pfromm P.H., Rezac M.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. P. 797.
8. *Vargas J., Martinez A., Santiago A.A., Tlenkopatchev M.A., Aguilar-Vega M.* // Polymer. 2007. V. 48. № 22. P. 6546.
9. *Yampol'skii Yu.P., Bespalova N.B., Finkel'shtein E.Sh.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2872.
10. *Finkelshtein E.Sh., Gringolts M.L., Ushakov N.V., Lakhtin V.G., Soloviev S.A., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 2843.
11. *Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 341.
12. *Wood A.K., Day R.J., Williams M.A., Hall D., Stockil C.* / Pat. 2007/0167572A1. USA. 2007.
13. *Benedict G.M.* / Pat. 4571375. USA. 1986.
14. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Мажуга А.Г.* // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 7. С. 2.
15. *Грингольц М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 2009. № 11. С. 1970.
16. *Kloubek J.* // Adv. in Colloid and Interface Sci. 1992. V. 38. P. 99.
17. *Ruckenstein E., Lee S.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 120. № 1. P. 153.
18. *Esteruelas M.A., González F., Herrero J., Lucio P., Oliván M., Ruiz-Labrador B.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. P. 923.
19. *Esteruelas M.A., González F., Herrero J., Lucio P., Montserrat Oliván M., Ruiz-Labrador B.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. P. 923.
20. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул М.: Мир, 1971.
21. *Карзов И.М., Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Шапагин А.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 6. С. 462.
22. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M.S., Plate N.A.* // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 1. S. 1.
23. *Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Bondar V.I., Shantarovich V.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 349.
24. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
25. *Frenzel U., Nuyken O.* // J. Polym. Chem., Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 2895.
26. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Мажуга А.Г., Шапагин А.В., Чалых А.Е.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 7. С. 1313.