

П. А. Гуревич, Д. И. Земляков, Г. С. Боженкова,  
Р. В. Аширов

**ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-ДИНОРБОРНЕН-5-КАРБОКСИЛАТА НА ТЕМПЕРАТУРУ  
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
ЭКЗО- И ЭНДО-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Ключевые слова:* норборнен, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла, температура стеклования, сшивающий агент.

*В данной работе представлены результаты исследования температуры стеклования полимера на основе диметил-норборнен-2,3-карбоксилатов. Показано, что температура стеклования зависит от концентрации сшивающего агента.*

*Keywords:* norbornene, ring-opening metathesis polymerization, glass transition temperature, cross-linking agent.

*In this work the results of testing of the glass transition temperature of the polymer based on the dimethyl-norbornene-2,3-carboxylates. It is shown that the glass transition temperature depends on the concentration of cross-linking agent.*

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) является эффективным способом для получения различных продуктов, а также полимеров, имеющих функциональные группы. Среди изученных катализаторов метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения вольфрама, молибдена и рения. Однако, наиболее устойчивым к большинству функциональных групп являются рутениевые катализаторы Граббса [1, 2].

В последнее время полимеры на основе норборнена, полученные в ROMP-процессе и имеющие в качестве заместителей функциональные группы, широко используются благодаря отличной термостойкости, электроизоляционным и диэлектрическим свойствам, механической прочности и водонепроницаемости. Эти полимеры проявляют хорошие адгезионные свойства к неорганическим материалам, таким как металл или стекло, хорошо совместимы с антиоксидантами, пластификаторами, окрашивающими и вулканизирующими агентами, могут использоваться для создания различных композиционных материалов [3]. Легкодоступными в промышленных объемах мономерами для получения полимеров в процессе ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбонных кислот, исходным сырьем для синтеза которых служат малеиновый ангидрид или эфиры малеиновой кислоты и дициклопентадиев, являющийся побочным продуктом нефтехимических производств парового пиролиза [4]. Наиболее удобным методом получения мономерного сырья на основе эфиров норборнен-2,3-дикарбонных кислот является прямое взаимодействие эфиров малеиновой кислоты и дициклопентадиев, при котором образуется смесь диметилловых эфиров эндо- и экзо- норборнен-2,3-дикарбонных кислот в соотношении 3 к 2, полимеризация этой мономерной смеси под действием катализатора метатезиса [2] приводит к полимеру с температурой стеклования ниже 100°C [5]. Столь низкая температура стеклования ограничивает области применения данного полимера, обуславливая его невысокую термостойкость. Одним из методов улучшения физико-механических свойств полимеров, в том числе

их термостойкости является применение сшивающих агентов, которые приводят к образованию сетчатой структуры полимера [6] было отмечено, что путем подбора мономеров и сшивающих агентов в результате ROMP-процесса можно управлять степенью сшивки и получить новые полимерные материалы с различным комплексом физико-механических свойств, что позволит их использовать в качестве эластомеров, пластиков или для создания композиционных материалов. Однако, несмотря на многочисленные публикации в области метатезисной полимеризации, в литературе есть лишь единичные данные о влиянии концентрации и природы сшивающих агентов и мономеров на твердость и температуру стеклования конечного продукта.

В данной работе в качестве мономерного сырья использовалась смесь эндо- и экзо- диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбонных кислот (ДМК) в соотношении 3 к 2. Полимер на основе ДМК, получаемый с применением рутениевого катализатора метатезиса типа Ховейды-Граббса второго поколения, имеет линейную структуру [7], и температуру стеклования в диапазоне от 80 до 86 °C. Введение сшивающего агента приводит к увеличению количества межмолекулярных сшивок в структуре полимера и, как результат, к изменению температуры стеклования. В качестве сшивающего агента был применен полный эфир этиленгликоля и норборнен-5-карбоновой кислоты или этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилат (ЭГДНК). В качестве сшивающих агентов, образующих сетчатую структуру полимера, используются соединения, имеющие две и более двойных связи, способных вступать в процесс метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [8], поэтому ЭГДНК идеально подходит под эту роль, ведь в его структуре содержатся два норборненовых фрагмента, активных в ROMP.

Для изучения влияния концентрации сшивающего агента на температуру стеклования были приготовлены образцы полимеров с содержанием ЭГДНК 2, 4, 6, 8 и 10 мас.%, дальнейшее повышение доли ЭГДНК нецелесообразно с экономической точки зрения, так как этот продукт намного более

дорог, чем основной мономер- ДМК. Температуры стеклования поли-ДМК и поли-ЭГДНК были изменены и составили 86 и 144°C соответственно.

При увеличении содержания сшивающего агента в полимере температура стеклования последнего увеличивалась (рис. 1), что можно объяснить как увеличением доли сомономера, гомополимер которого имеет более высокую температуру стеклования, так и появлением в полимере сетчатой структуры.

Простая эмпирическая модель для прогнозирования зависимости температуры стеклования от состава полимерной смеси (мономер1:мономер2) выражена в уравнении Флори-Фокса. Температура стеклования сополимеров может быть вычислена как функция от массового соотношения обоих мономеров по нижеприведенному уравнению [7]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

где  $T_{g1,2}$  – температура стеклования поли-ДМК и поли-ЭГДНК, °C;  $w$  – массовая доля мономера и сшивающего агента.

Хорошо видно (рис. 1), что рассчитанные значения температуры стеклования отклоняются от экспериментальных. При небольших концентрациях сшивающего агента экспериментальная и расчетная кривая изменения температуры стеклования практически совпадают. При введении сомономера более 4 мас. % расположение экспериментальных  $T_g$  было определено при более высоких температурах, чем расчетные данные. Отклонение экспериментальных данных по температуре стеклования от расчетных было описано для био-полимеров [9], а также упоминалось для полимеров на основе производных норборнена [10].

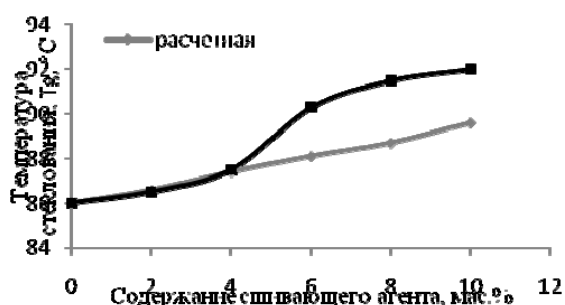


Рис. 1 - Влияние концентрации сшивающего агента (ЭГДНК) на температуру стеклования полимера на основе ДМК

Так как все мономеры, вступающие в процесс полимеризации имеют очень схожее строение и полярность, то основным объяснением отклонения полученных нами экспериментальных данных от расчетных следует принять бифункциональность второго мономера - ЭГДНК, который не просто встраивается в структуру основной полимерной цепи поли-ДМК, но и образует сетчатую структуру полимера (рис. 2), поэтому простое правило аддитивности, описанное уравнением Флори-Фокса, неприменимо для предсказания температуры стек-

лования в случае, если один или оба мономера имеют в своей структуре две функциональные группы, способные вступать в процесс полимеризации.

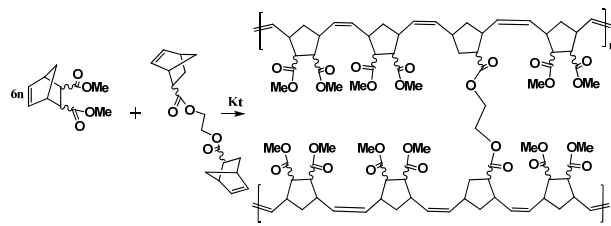


Рис. 2 - Образование сшивков полимерных цепей ДМК посредством ЭГДНК

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что с увеличением в мономерной смеси концентрации сшивающего агента увеличивается температура стеклования сополимера, и уже при концентрации ЭГДНК выше 4% имеет место существенное отклонение температуры стеклования сополимера от расчетной по уравнению Флори-Фокса величины. Показано, что при использовании ЭГДНК в качестве сшивающего агента для получения полимера в процессе метатезисной полимеризации с раскрытием цикла из ДМК температура стеклования сополимера не поднимается выше величины 92°C вплоть до концентрации ЭГДНК 10%.

### Экспериментальная часть

Используемая в качестве мономерного сырья смесь диметилвых эфиров эндо- и экзо- норборнен-2,3-дикарбоновых кислот была получена путем взаимодействия диметилового эфира малеиновой кислоты и дициклопентадиена при 160°C (рис. 3).

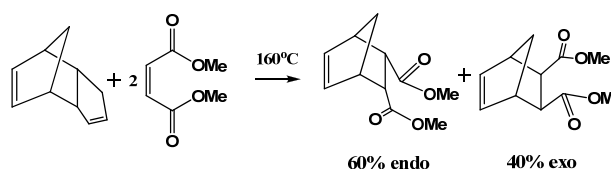
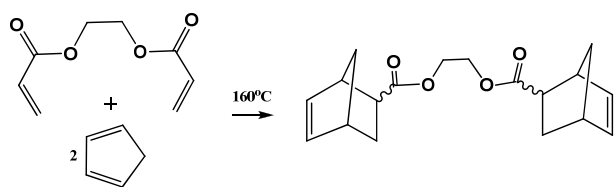


Рис. 3 - Синтез диметилвых эфиров экзо- и эндо- норборнен-2,3-дикарбоновых кислот

В круглодонную колбу объемом 1 литр поместили 360 г (2,5 моль) диметилового эфира малеиновой кислоты и 250 г дициклопентадиена (чистота 95%; 1,8 моль), добавили 0,5 г монометилового эфира гидрохинона в качестве антиоксиданта. Реакционную массу нагревали при атмосферном давлении с обратным холодильником на масляной бане при 150°C в течении четырех часов, затем температуру бани увеличили до 160°C и продолжили нагрев еще в течении четырех часов. После охлаждения реакционную массу разогнали при давлении 15 мм.рт.ст, сначала в интервале температур от 50°C до 105°C был отогнан избыток дициклопентадиена, затем при 105°C-110°C был собран целевой продукт. Выход составил 470 г, что соответствует 89,5 % от теоретического. Соотношение эндо- и экзо- форм

эфиров было установлено методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

Сшивающий агент (ЭГДНК) был получен по реакции Дильса-Альдера исходя из коммерческого этиленгликольдиакрилата и циклопентадиена (рис. 4). В круглодонную колбу объемом 250 миллилитров поместили 34г (0,2 моль) этиленгликольдиакрилата и при охлаждении на водяной бане в течение 30 минут прикапали 40г (0,6 моль) свежеприготовленного циклопентадиена, при этом наблюдалась экзотермическая реакция, температуру удерживали ниже 40°C при охлаждении водяной бани льдом. Реакционную массу оставили при комнатной температуре на 24 часа, затем при пониженном давлении отогнали избыток циклопентадиена и образовавшийся дициклопентадиен, получили 58 г продукта, что соответствует 96 % теоретического выхода. Полученный продукт использовали в полимеризации без дальнейшей очистки.



**Рис. 4 - Синтез этиленгликоль-ди-норборнен-5-карбоксилата (ЭГДНК)**

Полимеризацию проводили в течение 40 минут в атмосфере азота в две стадии: сначала реакционная масса выдерживалась 20 минут при температуре 80°C, затем 20 минут при температуре 140°C.

В качестве катализатора использовался [1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилден]дихлоро-(2-(N,N-диметиламинометил)бензилиден)рутений [11], массовое соотношение катализатор/мономер составляло 1:15000. Необходимая навеска ЭГДНК растворялась

при нагревании в ДМК, затем смесь охлаждалась до 30°C, и добавлялось необходимое количество 2% раствора катализатора в толуоле. Полученные образцы мономерной смеси с катализатором сразу же использовались в процессе полимеризации. Для всех образцов определена температура стеклования на приборе DSK 204F1 Phoenix в атмосфере гелия, в интервале температур от 0 до 200 °C со скоростью нагрева 10 град/мин в соответствии с методиками(ISO 11357).

## Литература

1. Гуревич П.А., Богомолова М.Н., Земляков Д.И., Аширов Р.В. Влияние содержания этилиденнорборнена в тройном этилен-пропилен-диеновом каучуке на свойства полидициклопентадиена // Вестник Казан. технол. ун-та 2012- Т.15 - № 18- с. 165-168
2. Пат. РФ 2436801 (2011)
3. Богомолова М.Н., Земляков Д. И., Сидоренко Н.И., Аширов Р.В., Русаков Д.А., Чайковский В.К. // Каучук и Резина № 3. С 6-8 (2012)
4. Pat. US 7037993 (2005)
5. Synthesis of polyendic acid esters by metathesis polymerization POLYMERIZATION. Nosikov A.A., Bogomolova M.N., Zemlyakov D.I., Rusakov D.A., Ashirov R.V./8th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII) & 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII).
6. Pat. US 6677418 (2002)
7. M.B.France, E.S.Uffelman //J.Chem.Ed. Vol.76. No. 5. P. 661-665. (1999)
8. Pat. US 7771834 (2008)
9. Rui Ding //Iowa State University Ames / Iowa (2012)
10. Xia, Y. and R.C. Larock // Polymer. 51(12): p. 2508-2514. (2010)
11. Sheng, X., M.R. Kessler, J.K. Lee // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 89(2): p.459-464. (2007)
12. Пат. РФ 2436801 (2011)
13. Пат. РФ 2436801 (2011) . По кт.

© П. А. Гуревич – д-р хим. наук. проф. каф. органической химии КНИТУ petr\_gurevich@mail.ru; Д. И. Земляков – асп. каф. органической химии и технологии органического синтеза Национального исслед. Томского политехн. ун-та, zdi@niost.ru; Г. С. Боженкова – асс. каф. геологии и разведки нефтяных месторождений того же вуза, bgs@niost.ru; Р. В. Аширов – ст. науч. сотр. каф. органической химии и технологии органического синтеза того же вуза, arv@niost.ru.