

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 композиционных материалов [3]. Легкодоступными в промышленных объемах мономерами для получения полимеров в процессе ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, исходным сырьем для синтеза которых служат малеиновый ангидрид или эфиры малеиновой кислоты и дициклопентадиен, являющийся побочным продуктом нефтехимических производств парового пиролиза [4]. Наиболее удобным методом получения мономерного сырья на основе эфиров норборнен-2,3-дикарбоновых кислот является прямое взаимодействие эфиров малеиновой кислоты и дициклопентадиена, при котором образуется смесь диметилвых эфиров эндо- и экзо- норборнен-2,3-дикарбоновых 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- диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновых 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 оС. 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 измерены и составили 86 и 144°С 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]: $T_g = \frac{w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{w_1 + w_2}$, где $T_{g1,2}$ – температура стеклования поли-ДМК и поли-ЭГДНК, °С; 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 биополимеров [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 стеклования в случае, если один или оба мономера имеют в своей структуре две функциональные группы, способные вступать в процесс полимеризации. Рис. 2 - Образование сшивок 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 экзоформ 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 34 г (0,2 моль) этиленгликольдиакрилата и при охлаждении на водяной бане в течение 30 минут прикапали 40 г (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-динорборнен-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-имидазолидинилиден] 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).