

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2,3- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Брагина О.О., студент гр. 2Д4А, III курс

Научный руководитель: Боженкова Г.С., м.н.с. ТОВПМ ИПР

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск.

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию веществ, способных выступать в качестве мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых новых, современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization–ROMP). В качестве мономеров для ROM-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и др. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов, стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [1].

В настоящее время особый практический интерес представляют полимеры на основе норборнена и его функциональных производных, в силу уникальности их свойств, таких как прозрачность, химическая устойчивость, высокие адгезионные и диэлектрические свойства [2]. Одними из таких функциональных производных норборнена являются диметилвые эфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ), получаемые по реакции Дильса-Альдера из побочного продукта нефтяного пиролиза-дициклопентадиена (DCPD) и диметилмалеата (DMM). В результате реакции образуется смесь изомеров экзо,экзо- и эндо,эндо-ДМЭ в количестве 40 и 60 мас.% соответственно. На рис.1 представлена схема синтеза ДМЭ.

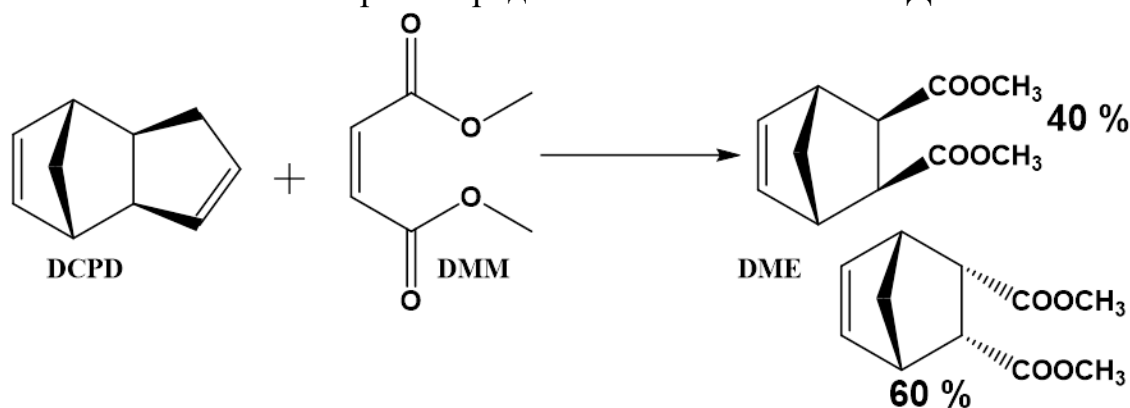


Рисунок 1 Синтез смеси экзо, экзо- и эндо, эндо-диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (DME)

Полимер на основе смеси ДМЭ имеет нестереорегулярное линейное строение полимерной цепи. В связи с чем, материал имеет недостаточно высокие физико-механические свойства, и растворим в хлороформе и ацетоне. Для повышения прочности полимера, температурной стабильности и стойкости к агрессивным средам к ДМЭ можно добавлять бифункциональные сомомеры, имеющие в своей структуре два норборненовых фрагмента, которые в процессе ROMP раскрываются и образуют сетчатую структуру полимера.

Целью данной работы явилось получение сополимеров на основе диметилвых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и изучение их физико-механических свойств.

В качестве би-функционального сомомера использовали экзо, экзо-N,N'-гексилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) (exo-C6D) [3].

Exo-C6D добавляли к ДМЭ в количестве от 1 до 3,5 мол.%. Сополимеризацию проводили в массе мономеров, в качестве катализатора использовали оригинальный катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения [4] в массовом соотношении катализатор: мономер равному 1:15000. Физико-механические свойства сополимеров представлены в таблице 1.

Концентрация сомомера C6D, мол.%	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	$\sigma_{рт}$, МПа	ϵ_{pp} , %	σ_{pp} , МПа	KCV, КДж/м ²	Tg, °C	Степень сшивки, %
PDME	1785±83	1725±5	44,0±0,4	163±19	28,2±1,2	5,5±0,2	100	0
1	1813±16	1897±65	44,1±0,3	90±26	29,9±0,3	5,2±0,1	104	91
1,5	1801±8	1975±12	44,3±0,4	56±9	31,0±0,5	5,2±0,3	113	92
2	1823±110	2003±22	44,5±0,2	36±8	31,8±0,1	5,4±0,5	115	93
2,5	1816±5	2020±10	44,3±0,1	21±9	31,7±1,0	5,5±0,3	116	95
3	1943±5	2040±47	44,7±0,6	14±6	31,9±1,0	5,4±0,8	134	97
3,5	1939±116	2083±50	44,6±0,3	11±2	32,0±2,2	5,6±0,3	145	96

$E_{изг}$ –модуль упругости при изгибе; $E_{раст}$ –модуль упругости при растяжении; $\sigma_{рт}$ –предел текучести при растяжении; ϵ_{pp} –относительное удлинение при разрыве; σ_{pp} –прочность при разрыве; KCV–ударная вязкость по Изоду с надрезом при +23 °C; Tg–температура стеклования.

Из табличных данных видно, что введение бифункционального сомомера привело к увеличению модулей упругости при изгибе и растяжении, температуры стеклования. Это связано с образованием сшитой структуры сополимеров и увеличением степени сшивки, что также подтверждается снижением относительного удлинения при разрыве. Предел текучести при растяжении и прочность при разрыве не изменяются с увеличением концентрации вводимого exo-C6D. Неожиданно было обнаружить, что ударная вязкость по Изоду сшитых сополимеров не изменялась на всей концентрационной линейке exo-C6D. Это очевидно связано с большей длиной линкера и, следовательно, большей подвижностью

сшитых макромолекул данных сополимеров. Также по этой же причине, в процессе полимеризации ехо-С6D способен вступать в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла не только сшивая полимерные цепи, но и взаимодействуя сам с собой, образовывать линейный полимер с циклическими фрагментами.

Список литературы:

1. Trnka, T.M. // Acc.Chem.Res, 2001.–V. 34.–P. 18-29.
2. Bielawski, C.W., Grubbs, R.H. // Prog. Polym. Sci, 2007.–V. 32.–P. 1-29.
3. Гуревич, П.А., Боженкова, Г.С., Земляков, Д.И., Аширов, Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2015–Т.18, №2.–С. 227-230.
4. Пат. 2436801 RU.