

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ УСКОРЕННОГО СТАРЕНИЯ

А. Н. Таракановская, О. Д. Тарновская, Я. С. Яковлева

Научный руководитель, младший научный сотрудник Г. С. Боженкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время полимеры на основе норборнена, полученные путем метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP), и имеющие в качестве заместителей функциональные группы, получили широкое распространение благодаря отличной термостойкости, электроизоляционным и диэлектрическим свойствам, механической прочности и водонепроницаемости [2]. Кроме того, такие полимеры проявляют хорошие адгезионные свойства к неорганическим материалам, таким как: металл или стекло, хорошо совместимы с антиоксидантами, пластификаторами, окрашивающими и вулканизующими агентами [8]. Широкодоступными 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 [6]. Существует три пространственных изомера эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты: эндо, эндо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (I), экзо, экзо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (II) и экзо, эндо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (III) (Рисунок 1) [1, 5].

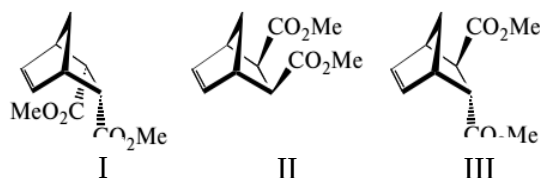


Рисунок 1 - Изомеры диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты: эндо, эндо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (I), экзо, экзо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (II) и экзо, эндо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (III)

Для получения конструкционного пластика в промышленных объемах, наиболее простой и доступной методикой получения мономера на основе эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты служит синтез смеси изомеров экзо, экзо-(II) и эндо, эндо-диметилловых эфиров (I) [3, 4]. В результате взаимодействия циклопентадиена и диметилмалеата по реакции Дильса-Альдера образуется 40 масс.% экзо, экзо и 60 масс.% эндо, эндо-диметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Несмотря на то, что эндо, эндо-изомер менее реакционноспособен, чем экзо, экзо-изомер, в процессе полимеризации степень конверсии мономеров в полимер составляет более 98 %. Полидиметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты обладает высокими физико-механическими свойствами, что позволяет его использовать в качестве конструкционного пластика. Среди изученных катализаторов метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения вольфрама, молибдена, рения и рутения. Однако, наиболее устойчивыми к большинству функциональных групп, воздействия кислорода и влаги - являются рутениевые катализаторы Ховейда-Граббса II-ого поколения.

Несмотря на повышенный интерес к новым конструкционным материалам на основе полимеров, полученных метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, на данный момент в литературе мало данных, посвященных вопросу о том, как влияют условия ускоренного старения на физико-механические свойства полимеров на основе норборнена.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование изменения физико-механических свойств полидиметиллового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (PDME), в условиях ускоренного старения, а именно влияние - света, УФ-облучения, воды и агрессивных сред на физико-механические свойства полимера.

Экспериментальная часть

Мономерную смесь экзо, экзо и эндо, эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты получали путем прямого взаимодействия диметиллового эфира малеиновой кислоты и дициклопентадиена при 160 °С в течение 8 часов. После этого мономер очищали от побочных продуктов путем перегонки при низком вакууме [4]. В качестве катализатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилден) дихлоро (орто-N,N-диметиламинометилфенилметилден) рутения (рисунок 2), полученный по методике, описанной в патенте [7].

Полимеризацию проводили в массе мономера. В стакан помещали 350 г смеси эндо, эндо и экзо, экзо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновых кислот и добавляли 2,3 мл раствора катализатора, предварительно приготовленного в боксе инертной атмосферы (в соотношении катализатор/толуол=1/100). Массовое соотношение катализатор:мономер составляло 1:15000. После чего приготовленную смесь заливали в форму для полимеризации, предварительно нагретую до 40 °С, затем поднимали температуру до 60 °С и выдерживали 30 минут, далее повышали температуру до 120-130 °С и выдерживали ещё 60 минут. Полимеры получали в виде твердых прозрачных пластинок толщиной 5,5 мм.

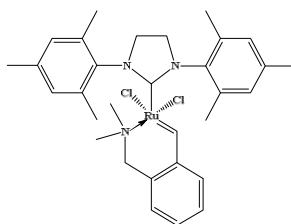


Рисунок 2 – Рутениевый катализатор

Образцы для проведения физико-механических испытаний были подготовлены с помощью фрезерного станка Roland EGX 350. Подготовленные образцы хранились в различных условиях: на свету, в УФ-камере, в воде и 0,1 М растворе соляной кислоты. Ускоренное старение проводили в климатической камере Gotech GT-7005-A7M по ГОСТУ 9.719-94. Температуру стеклования полученных полимеров измеряли на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в атмосфере гелия по ISO 11357. Испытания на изгиб проводили на универсальной испытательной машине Gotech AI-7000M согласно ISO178.

Обсуждение результатов

Образцы полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты хранили в различных условиях в течение трех месяцев, измеряя модуль упругости при изгибе и температуру стеклования через неделю, 1 месяц, 2 и 3 месяца после хранения.

Результаты модуля упругости при изгибе в зависимости от условий хранения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Модуль упругости при изгибе PDME

Время, сутки	Свет	УФ-камера	Вода	0,1 М HCl
0	1624±174	1624±174	1624±174	1624±174
7	1604±208	1618±257	1338±411	1507±267
29	1878±78	1937±280	1242±458	1579±350
55	1732±374	1632±72	1570±238	1748±493
98	1647±260	1798±331	1771±313	1454±197

Хранение полимера в воде и на свету при атмосферном давлении не влияет на изменение модуля упругости при изгибе. При хранении PDME 0,1 М в растворе соляной кислоты приводит к незначительному снижению модуля упругости при изгибе. Выдерживание полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в ультрафиолетовой камере приводит к незначительному повышению модуля упругости при изгибе, что может быть связано с протеканием процессов внутримолекулярной сшивки полимерных цепей под действием ультрафиолетового излучения. Температура стеклования полимера не изменяется в процессе длительного хранения в различных средах. Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать вывод о том, что полидиметилэфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты устойчив при эксплуатации в условиях окружающей среды. Физико-механические свойства важные при использовании полимера в качестве конструкционного пластика, в частности модуль упругости при изгибе, остаются стабильными при длительном хранении.

Литература

1. Аширов, Р.В. Кинетика метатезисной полимеризации 5,6-ди(метоксикарбонил)бицикло[2.2.1]гепт-2-енов на оригинальном катализаторе типа Ховейды-Граббса II / Р.В. Аширов, Д.И. Земляков, А.А. Ляпков, С.А. Киселев // Кинетика и катализ.—2013.—Т. 54, №4.—С. 494–499.
2. Богомолова, М.Н. Применение деструктата синтетического бутадиенового каучука в синтезе полидициклопентадиена / М.Н. Богомолова, Д.И. Земляков, Н.И. Сидоренко, Р.В. Аширов и др. // Каучук и Резина.—2012.—№ 3.—С. 6–8.
3. Гуревич, П.А. Влияние этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилата на температуру стеклования полимера на основе диметилэфиров экзо- и эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот / П.А. Гуревич, Д.И. Земляков, Г.С. Боженкова, Р.В. Аширов // Вестник Казанского технологического университета.—2013.—Т.16, №11.—С. 155–157.
4. Гуревич, П.А. Влияние бифункционального сомономера на физико-механические свойства полимера на основе полидиметил-норборнен-2,3-дикарбоксилатов / П.А. Гуревич, Г.С. Боженкова, Д.И. Земляков, Р.В. Аширов // Вестник Казанского технологического университета.—2016.—Т.18, №2.—С. 227–230.
5. Киселев, С.А. Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейды-Граббса II: дис. канд.хим.наук.—2015.—С.132.
6. Ляпков, А.А. Исследование полимеризации дициклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе $TiCl_4$ // А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.И. Мельник (Ионова), В.Д. Огородников // Известия Томского политехнического университета.—2013.—Т. 322, № 3.—С. 105–112.
7. Пат. 2374269 RU МПК C08F32/08, C08F132/08, C08F4/80, B01J27/13, B01J27/24 Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения (варианты). В.В. Афанасьев, А.В. Низовцев, Т.М. Долгина и др.: заявитель и патентообладатель—ОАО «СИБУР Холдинг».—№ RU 2008100385/04; Заявл. 09.01.2008; Оpubл. 27.11.2009.
8. Bielawski, C.W. Living ring-opening metathesis polymerization / C.W. Bielawski, R.H. Grubbs // Prog. Polym. Sci.— 2007.—V.32.—С. 1–29.