

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ROMP И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А.Д. ГОНТАРЕВА¹, А.А. АНИСИМОВА¹, Я.И. ЧАЙКИНА¹, Е.В. АЩЕУЛОВА², В.Н. ПЕТЛИНА²

¹Томский политехнический университет

²МБОУУ Лицей при ТПУ

E-mail: gontareva.na99@mail.ru

В последние несколько десятилетий метатезис олефинов становится все более распространенным и изученным в научных кругах и каждое новое поколение химиков все больше и больше чувствует себя комфортно в данной области. Полимеры, полученные метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла нашли свое применение в различных областях использования, таких как оптические материалы, различные композиционные материалы, материалы для ликвидации разливов нефти, при получении различных эластомерных материалов и т.д. [1].

Полициклопентадиены полученные метатезисной полимеризацией нашли свое широкое применение в различных областях использования. Присущие ПДЦПД недостатки, такие как неустойчивость под действием кислорода воздуха и специфический неприятный запах, ограничивают использование данного полимера. Использование сополимеров или поиск новых подобных ДЦПД мономеров позволит не только решить существующие проблемы, но и расширит перечень мономеров для метатезисной полимеризации.

Часто используемыми мономерами и сополимерами на основе норборнена в последнее время являются N-замещенные норборнендикарбоксиимиды [2]. В литературе приводятся некоторые исследования с участием данных мономеров. Так, в работе [3] изучалась метатезисная полимеризация с раскрытием цикла N-алкил-норборнендикарбоксиимидов с использованием различных катализаторов (рис. 1).

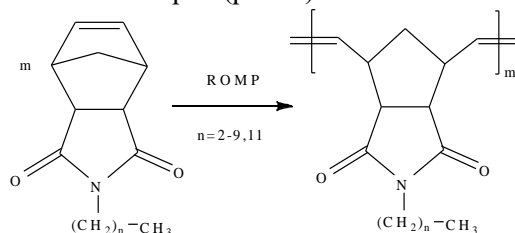


Рисунок 1 – ROMP – полимеризация N-алкил-норборнендикарбоксиимидов

Введение функциональных или реакционноспособных групп в полимерные цепи обеспечивает улучшение внутри- и межмолекулярного взаимодействия, например полярные, водородные связи или ионные взаимодействия. Одними из самых распространенных заместителей являются простые и сложноэфирные группы. Такие производные полимеризовали не только с классическими системами, но также и с алкилиденowymi комплексами. Кроме того, эфирные соединения, как правило, лишены такого недостатка, как неприятный запах.

Целью данной работы является исследование ряда полимеров полученных полимеризацией 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетататов, с использованием методов термического анализа и выявление закономерности изменения их свойств в зависимости от размера заместителя. Следует отметить, что циклоцепные полиимиды обладают высокой термической устойчивостью [4] и поэтому получение новых перспективных полимеров и сополимеров на их основе может расширить границы применения получаемых материалов. В зависимости от строения заместителя атома азота в структуре дикарбоксимиды, полимеры на их основе используют для получения биоразлагаемых терморезистивных полимеров, клеев, материалов для оптических применений, сополимеров с другими мономерами для различных назначений [5].

Таким образом, исследуемые полимеры могут использоваться в различных областях, но для их использования необходимо знать их свойства, чтобы рекомендовать условия

эксплуатации изделий полученных с их участием. Кроме того необходимо отметить что на отечественном рынке отсутствуют полимеры с подобной структурой.

В работе использовались готовые синтезированные мономеры чистота которых доказана с использованием метода ГХМС и ^1H -ЯМР-спектроскопии. Так как используемые мономеры находятся в различных агрегатных состояниях при комнатной температуре, то полимеризацию проводили в растворе. В качестве растворителя выбран толуол, в котором растворяются все используемые мономеры.

Полимеризацию проводили на масляной бане в инертной атмосфере азота. Определенное количество мономера растворяли в толуоле в таком количестве, чтобы получился 10 % раствор. После этого добавляли раствор катализатора в толуоле такой концентрации, чтобы конечное отношение катализатор: мономер по массе составляло 1 : 5000. В качестве инициатора полимеризации использовали рутениевый катализатор Ховейды-Грabbса второго поколения.

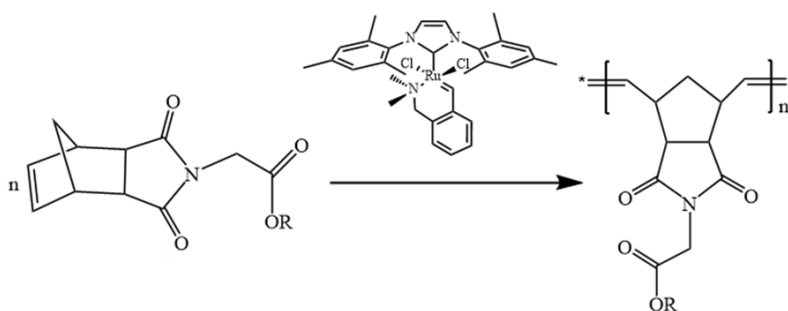


Рисунок 2 Реакция ROMP полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбосимид-N-алкилацетатов катализатором Ховейды-Грabbса II
R – CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉

Полученные полимеры были дополнительно очищены от катализатора и остатков непрореагировавшего мономера. С использованием метода ИК-спектроскопии были исследованы полученные образцы полимеров, и показано, что раскрытие кольца при полимеризации не увеличивает число двойных связей, но за счет изменения окружения приводит к изменению частоты и смещению полосы поглощения в области 940 см⁻¹. Уменьшение сигнала в области 700–750 см⁻¹ говорит о том, что вместо более сложного норборненового кольца образовалось простое циклопентеновое, что подтверждает образование полимера. После этого все образцы полимеров были исследованы с использованием термогравиметрического анализа для определения термической устойчивости и температуры стеклования полимеров.

Список литературы

1. Ioannis Choinopoulos Grubbs' and Schrock's Catalysts, Ring Opening Metathesis Polymerization and Molecular Brushes—Synthesis, Characterization, Properties and Applications // Polymers. – 2019. – 11.– 298.– P.1–31.
2. Cetinkaya, S. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides /S. Cetinkaya, T. Ozker, R. Bayram // Appl. Catal. A: General. - V. 393. - P. 24-28.
3. Khosravi, E. ROMP of n-alkyl norbornene dicarboximides: from classical to well- defined initiators, an overview / E. Khosravi, W.J. Feast, A.A. Al-Hajaji et al. // J. Molec. Catal. A: Chem. - 2000. - V. 160.- P. 1-11.
4. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
5. Hou, S. Synthesis and characterisation of degradable thermosetting materials: дис. Durham University. – 2012. – P. 76.