

УДК 541.64:543.943

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНОРБОРНЕНОВ

© 1998 г. М. А. Дзюбина, О. П. Паренаго, Е. Б. Портных, М. А. Бовина,
Н. Б. Беспалова, К. Л. Маковецкий, Е. Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

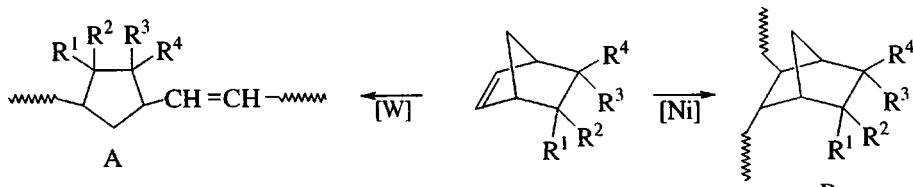
Поступила в редакцию 27.01.98 г.
Принята в печать 26.02.98 г.

Методом термогравиметрии на воздухе и в атмосфере аргона изучены термические характеристики полинорборненов, полученных по реакции метатезиса или аддитивной полимеризацией и включающих функциональные группы различной природы. Показано, что при нагревании в атмосфере аргона независимо от способа получения полимеров и от природы заместителей все полинорборнены начинают разлагаться в интервале температур 345–380°C. Термоокислительная стабильность полимеров норборнена при нагревании на воздухе в значительной степени определяется природой функциональных групп в исходном мономере. Так, введение атомов фтора и трифторметильных групп в норборнен приводит к образованию полимера, термоокислительная стабильность которого значительно выше, чем у незамещенного полинорборнена (температура начала окисления составляет 345 и 190°C соответственно).

Полимеризации норборнена {бицикло [2.2.1.]гептена} в последние десятилетия уделяли значительное внимание, поскольку он оказался удобным модельным мономером для изучения различных аспектов метатезисной полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла [1]. Раскрытие норборненового цикла приводит к полимерным структурам, состоящим из чередующихся цикlopентениленовых и виниленовых групп (структура А). Были синтезированы также многие полимеры производных норборнена, содержащие разнообразные заместители в основной цепи. Получаемые при раскрытии норборненового цикла полимерные продукты в зависимости от природы заместителей могут быть как эластомерами, так и термопластами с высокими температурами стекловав-

ния. Особое значение имеют полинорборнены с боковыми кремний- и фторсодержащими группами, представляющие интерес как материалы для газоразделительных мембран [2–5].

В самые последние годы в работах нескольких исследовательских групп удалось синтезировать и полностью насыщенные высокомолекулярные полимеры норборнена, образующиеся по механизму аддитивной полимеризации и состоящие из звеньев бициклического строения (структура В) [6–8]. По своим характеристикам такие материалы являются очень перспективными для использования в электронике, и особенно в оптической электронике.



Настоящая работа посвящена изучению термических и термоокислительных характеристик полимеров самого норборнена и некоторых его производных, полученных по механизму как метатезисной, так и аддитивной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метатезисную полимеризацию норборнена и триметилсилилнорборнена проводили с использованием каталитической системы WC₁–фенилакетилен в толуоле при 20°C [2] либо системы на основе рутенийсодержащих соединений [9, 10].

Результаты термогравиметрического анализа полинорборненов различного строения

Образец*, №	Катализаторы	Функциональные группы	Temperatura, °C				
			аргон		воздух		
			интервал разложения (ДТГ)	потеря массы на 10%	начало окисления (ДТА)	интервал разложения (ДТГ)	потеря массы на 10%
1	Система на основе Ru	Нет	360–490	380	195	210–500	310
2	WCl ₆ -фенилацетилен	Нет	380–500	400	190	210–500	310
3	WCl ₆ -1,3-дисилациклогексан	R ¹ = R ² = R ³ = F; R ⁴ = OC ₃ F ₇	—	—	283	283–402	323
4	WCl ₆ -фенилацетилен	R ¹ = R ² = R ³ = H; R ⁴ = Si(CH ₃) ₃	360–470	380	140	265–450	345
5	WCl ₆ -1,3-дисилациклогексан	R ¹ = R ² = F; R ³ = R ⁴ = CF ₃	345–500	390	342	342–457	372
6	π-Пентенилникельхлорид-Et ₃ Al ₂ Cl ₃	Нет	60–182 182–390 390–465	400	200	70–200 200–375 375–450	305
7	То же	R ¹ = R ² = R ³ = H; R ⁴ = Si(CH ₃) ₃	365–460	375	170	205–350 350–425	270
8	»		365–460	390	180	200–390	275

* Образцы 1–5 получены метатезисной полимеризацией, образцы 6, 7 – аддитивной, образец 8 – сополимер образцов 6 и 7.

Фторсодержащие норборнены полимеризовали в среде бензола с катализатором WCl₆-тетраметил-1,3-дисилациклогексан при 60°C [3–5]. Выделенные и высушенные полимеры имели значения характеристической вязкости ~2 дL/g и содержали ~60% цис-звеньев. Для получения аддитивных полимеров норборнена и триметилсилилнорборнена, а также их сополимера была использована система π-пентенилникельхлорид-Et₃Al₂Cl₃ [8]. Характеристическая вязкость аддитивного полинорборнена [η] = 0.4 дL/g, что соответствует $M_w \sim 1.5 \times 10^5$. Полимер триметилсилилнорборнена имел $M_w = 9 \times 10^4$ и $M_n = 3.65 \times 10^4$; сополимер норборнена с триметилсилилнорборненом, содержащий ~30 мол. % последнего, характеризовался $M_w = 6.1 \times 10^4$ и $M_n = 2.75 \times 10^4$.

Термические свойства исследуемых соединений изучали методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа OD-102 (фирма MOM, Венгрия). Исследования проводили в динамическом режиме нагревания со скоростью 2.5 град/мин в токе аргона и на воздухе. Навеска вещества составляла 100 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, ток аргона – 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

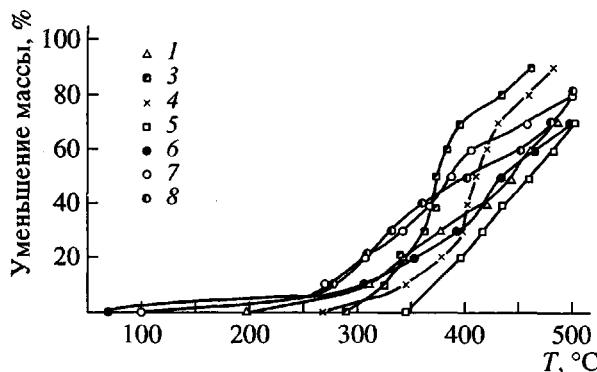
Термические характеристики всех изученных полимеров норборнена суммированы в таблице, из данных которой следует, что при нагревании в атмосфере аргона все образцы независимо от строения основной цепи полимера и от природы заместителей характеризуются достаточно высо-

кой термической стабильностью; начало разложения происходит в интервале 345–380°C.

В случае полинорборнена, полученного аддитивной полимеризацией, наблюдаемые изменения при нагревании и в атмосфере аргона и на воздухе в области 60–200°C, вызваны, по-видимому, испарением остатка растворителя, прочно удерживаемого полимером. Этому соответствуют эндотермические погодки пики на кривых ДТА при нагревании данного полимера в аргоне и на воздухе.

Результаты, представленные в таблице, показывают также, что при нагревании полимеров на воздухе начало окисления определяется в основном природой функциональных групп. Если незамещенные полинорборнены, полученные различными способами, имеют практически одинаковые температуры начала разложения (190–200°C), то введение функциональных групп различным образом влияет на температуру начала разложения. Например, введение триметилсилильной группы приводит к понижению температуры начала разложения полимеров норборнена, полученных как по реакции метатезиса (140°C), так и аддитивной полимеризацией (170°C).

Напротив, если в качестве заместителей использовать атомы фтора, сильно увеличивается термоокислительная стабильность, а именно: 283°C для полимера, включающего группы F и OC₃F₇. Более существенный эффект (342°C) наблюдается для полинорборнена, содержащего группы F и CF₃. Следует отметить, что для последнего полимера



Зависимости изменения массы от температуры при нагревании на воздухе полинорборненов. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

температура начала разложения на воздухе и в аргоне практически совпадает, что свидетельствует об исключительной высокой устойчивости полинорборнена с перфторметильными заместителями к реакции окисления. Из литературы известны факты значительной термоокислительной стабильности органических соединений, содержащих атомы фтора [11].

Кривые изменения массы в зависимости от температуры (рисунок) позволяют установить последовательность термической устойчивости исследованных норборненов в зависимости от их строения.

Таким образом, варьируя способ получения полимеров норборнена и природу функциональных групп, можно получать полимерные продукты, характеризующиеся высокой термоокислительной устойчивостью и представляющие большой практический интерес в качестве термозащитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
- Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampolskii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliyzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.I., Vatsenko M.S., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. В. 192. № 1. С. 1.
- Финкельштейн Е.Ш., Беспалова Н.Б., Портных Е.Б., Маковецкий К.Л., Островская И.Я., Шишацкий С.М., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А., Калюжный Н.Э. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 489.
- Teplyakov V.V., Paul D.R., Bespalova N.B., Finkelstein E.Sh. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4218.
- Yampolskii Yu.P., Bespalova N.B., Finkelstein E.Sh., Bondar V.I., Popov A.V. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2872.
- Kaminsky W., Bark A., Daeke I. // Proc. Int. Symp. Recent. Dev. Olefin Polym. Catal. Amsterdam, 1990. P. 245.
- Mehler C., Risse W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 5. P. 255.
- Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
- Finkelstein E.Sh., Ushakov N.V., Portnykh E.B., Greengolts N.L., Fedorova G.K., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1994. V. 15. № 2. P. 155.
- Finkelstein E.Sh., Ushakov N.V., Portnykh E.B., Greengolts N.L., Yampolskii Yu.P. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 1085.
- Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 7.

Thermal and Thermooxidative Properties of Polynorbornenes

**М. А. Дзыбиня, О. Р. Паренаго, Е. В. Портных, М. А. Бовина,
Н. Б. Беспалова, К. Л. Маковецкий, и Е. Ш. Финкельштейн**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—The thermal properties of polynorbornenes prepared by metathesis or addition polymerization and bearing various functional groups were studied by thermogravimetry in air and under an argon atmosphere. It was shown that, upon heating under argon, all the polynorbornenes studied begin to degrade in the temperature range 345–380°C, irrespective of the method of polymer synthesis. The thermooxidative stability of the polynorbornenes upon heating in air is markedly controlled by the nature of the functional groups in the starting monomer. Thus, an introduction of fluorine atoms and trifluoromethyl groups in norbornene leads to a polymer, whose thermooxidative stability is appreciably higher than that of unsubstituted polynorbornene (the temperatures of the onset of oxidation are 345 and 190°C, respectively).