

DOI: 10.6060/tcct.2017605.5511

УДК: 691.175.5/8

## ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г.С. Боженкова, А.Н. Таракановская, О.Д. Тарновская, Р.В. Аширов

Галина Сергеевна Боженкова \*, Александра Николаевна Таракановская, Оксана Дмитриевна Тарновская  
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Институт природных ресурсов,  
Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050  
E-mail: bozhenkova@tpu.ru \*, sandra.tomsk.ru@mail.ru, ksentawr@mail.ru

Роман Витальевич Аширов

АО «Полюс», ул. Белинского, 2Б, Красноярский край, р.п. Северо-Енисейский, Российская Федерация,  
663282  
E-mail: rvashirov@gmail.com

*Синтезирован мономер, представляющий собой смесь изомеров экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Получен полимер на основе смеси диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в массе мономера метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла. В данной статье изучены физико-механические свойства полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и исследовано влияние факторов окружающей среды на изменение свойств полимера. В качестве факторов окружающей среды применялись свет, УФ-облучение, вода, 0,1 М раствор соляной кислоты и условия ускоренного старения, которые проводились в климатической камере. Во время работы было обнаружено, что облучение образцов полимера ультрафиолетовым светом привело к небольшому увеличению модуля упругости при изгибе. Однако, при выдерживании полимера в воде и в растворе соляной кислоты в течение двух месяцев привело к небольшому уменьшению модуля упругости при изгибе. Перечисленные факторы не повлияли на изменение температуры стеклования полимера. В условиях ускоренного старения после двух циклов наблюдалось снижение модуля упругости при изгибе на 8,5 %, после 6 циклов на 13 %. Температура стеклования полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты после 6 циклов климатических испытаний уменьшилась всего на 3,4 %. Исследования показали, что полученный полимер устойчив к воде, соляной кислоте, свету и УФ-излучению. Следует отметить, что испытуемый полимер был приготовлен без добавок, стабилизаторов и антиоксидантов. Исследования показали, что полидиметиловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты является стойким к воздействию факторов окружающей среды и сохраняет первоначальные свойства.*

**Ключевые слова:** метатезис, катализатор Ховейды-Граббса, производные норборнена, ультрафиолетовое излучение, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

## INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYDIMETHYL ETHER OF NORBORENE -2,3-DICARBOXYLIC ACID

G.S. Bozhenkova, A.N. Tarakanovskaya, O.D. Tarnovskaya, R.V. Ashirov

Galina S. Bozhenkova \*, Alexandra N. Tarakanovskaya, Oksana D. Tarnovskaya

Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Institute of Natural Resources, Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: bozhenkova@tpu.ru \*, sandra.tomsk.ru@mail.ru, ksentawr@mail.ru

Roman V. Ashirov

OJSC «Polyus», Belinsky st., 2B, Krasnoyarsk region, settlement North-Yenisei, 663282, Russia

E-mail: rvashirov@gmail.com

*The article is devoted to the production of polymer by metathesis ring-opening polymerization under the influence of ruthenium initiator of type of Hoveyda-Grubbs II generation. The monomer used the mixture of dimethyl ether norbornene-2,3-dicarboxylic acid. The monomer was prepared by the Diels-Alder reaction of dicyclopentadiene and dimethyl maleate. The polymer was prepared in bulk of the monomer mixture. In this paper we have studied the physical and mechanical properties polydimethyl ether of norbornene-2,3-dicarboxylic acid, and assessed the impact of environmental factors on the change in properties of the polymer. As environmental factors, light, UV radiation, water, 0.1 M hydrochloric acid were applied, and accelerated aging conditions, which were held in a climate chamber. During performance we found that maintaining the polymer samples in the UV light chamber led to the slight increase in flexural modulus. In contrast, the polymer storage in water and in a hydrochloric acid solution for two months resulted in a slight decrease in the modulus of elasticity in bending index. These factors did not affect the change in the glass transition temperature of the polymer. Under the conditions of accelerated aging conducted for 1, 2 and 6 days after two cycles we observed the drop in modulus for bending of 8.5%, after 6 cycles of 13%. The glass transition temperature of polydimethyl ether of norbornene-2,3-dicarboxylic acid after 6 cycles decreased by only 3.4% in the climatic chamber. Studies have shown that the resulting polymer is resistant to water, hydrochloric acid, light and UV radiation, as well as it saves properties at a sufficient level for operation at conditions of accelerated aging. It should be noted that the tested polymer was prepared without additives, stabilizers and antioxidants. The proposed polymer can be used as a structural material for machine parts, including bulky.*

**Key words:** metathesis, Hoveyda-Grubbs catalyst, norbornene derivatives, ultraviolet radiation, metathesis ring-opening polymerization

### Для цитирования:

Боженкова Г.С., Таракановская А.Н., Тарновская О.Д., Аширов Р.В. Влияние факторов среды на физико-механические свойства полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 68–73.

### For citation:

Bozhenkova G.S., Tarakanovskaya A.N., Tarnovskaya O.D., Ashirov R.V. Influence of environmental factors on physical-mechanical properties of polydimethyl ether of norbornene -2,3-dicarboxylic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 68–73.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время увеличивается доля полимеров в производстве деталей экстерьера автомобилей. Такие изделия применяются вне помещений и испытывают воздействие окружающей

среды. Факторы окружающей среды зачастую оказывают негативное воздействие на внешний вид и эксплуатационные свойства пластмассовых изделий. Интенсивность и характер разрушения полимера на открытом воздухе определяются такими

обстоятельствами, как климат, структура полимера, географическое положение и продолжительность воздействия. Результаты воздействия окружающей среды могут быть различными – от незначительного изменения окраски и появления легких трещин до образования крупных трещин и полного разрушения структуры полимера. В связи с этим, при конструировании изделий из полимеров производители должны знать, какие факторы окружающей среды и каким образом влияют на преждевременное разрушение изделий.

Относительно новым полимером, применяемым в качестве конструкционного пластика, является полидициклопентадиен (ПДЦПД). В Российской Федерации из ПДЦПД получают крупные детали машин, используемых в производстве грузовых автомобилей «КАМАЗ». Одним из основных недостатков полидициклопентадиена является сильная подверженность окислению, что приводит к потере прочностных свойств изделия [1]. Аналогом для замены ПДЦПД может стать полимер из смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (ПДМЭ). Данный полимер нетоксичен, не уступает по физико-механическим свойствам ПДЦПД и менее подвержен окислению.

Цель данной работы – изучить влияние факторов окружающей среды и агрессивных сред на изменение основных физико-механических свойств полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (ПДМЭ).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мономер – смесь экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты получали по методике, описанной в работе [2]. 1000 г (6,94 моль) диметилового эфира малеиновой кислоты, 569 г (4,31 моль) дициклопентадиена и 0,5 г гидрохинона смешали в 2-х литровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником на масляной бане при температуре 160-165 °С в течение 8 ч. Полученную смесь продуктов разделяли перегонкой под вакуумом при давлении 10 мм.рт.ст, Т кипения целевых продуктов – 101-103 °С, масса фракции – 1304 г, выход составил 89,5% от теоретического. Соотношение экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты составило 40 к 60.

Анализ низкомолекулярных веществ (состав мономерной смеси) проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890A/MSD5975C, колонка HP-5ms

длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенной фазы 0,25 мкм, нагрев колонки осуществлялся со скоростью 20 °С/мин от 40 до 250 °С, затем со скоростью 10 °С/мин до 290 °С; температура испарителя – 290 °С, в качестве газоносителя использовался гелий со скоростью потока 1 мл/мин; параметры работы масс-спектрометра: энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °С, диапазон сканирования масс – 16-800 а.е.м.

Полимеризацию ДМЭ проводили в массе под действием рутениевого инициатора, полученного по методике [3]. В 340 г ДМЭ добавляли инициатор в массовом соотношении мономер : катализатор равном 15000/1. Смесь тщательно перемешивали и заливали в форму для полимеризации, предварительно нагретую до 40 °С. После заливки раствора мономера температуру формы поднимали до 60 °С и выдерживали в течение 30 мин, затем температуру повышали до 120 °С и выдерживали еще в течение 1 ч. Полимер PDME получали в виде прозрачной, бесцветной, не имеющей запаха пластины размером 190×240×5мм.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров оценивали с помощью гель-проникающей хроматографии на приборе Agilent Technologies 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором (колонка GPC/SEC-стирогель, длина 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм, скорость элюента – 1 мл/с, калибровка по стандартам полистирола известной молекулярной массы).

Измерение температуры стеклования полимеров (Tg) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в соответствии с методиками ISO 11375. Скорость нагрева – 10 °/мин. Измерения проводили в атмосфере гелия (скорость потока 50 мл/мин). Образцы нагревали от 20 до 200 °С, затем охлаждали и снова нагревали. Температуру стеклования и тепловые эффекты перехода стеклования определяли по данным второго нагрева и охлаждения.

Исследования физико-механических свойств полимеров проводили на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M. Перед проведением испытаний образцы осматривали на предмет отсутствия вздутий, сколов, трещин и других дефектов. До проведения испытаний физико-механических свойств образцы кондиционировали в течение 16 ч по ГОСТ 12423-66 при 23±2 °С. Число образцов для каждого испытания составляло не менее 5. Для всех образцов полимеров измеряли модуль упругости при изгибе. Скорость тестирования на прочность при изгибе была 2 мм/мин. Подго-

товка образцов и испытания на прочность при изгибе проводили согласно ISO178. За результаты испытаний принимали среднее арифметическое всех параллельных испытаний.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных [4, 5] известно, что в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла наибольшей реакционной активностью обладают производные норборнена, имеющие заместители в экзо,экзо положении. Однако, смесь диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в экзо,экзо- и эндо,эндо-формах, с преобладанием менее реакционно-активного эндо-изомера, вступает в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла с конверсией более 98%. Схема получения мономера и полимера ПДМЭ представлена на схеме 1.

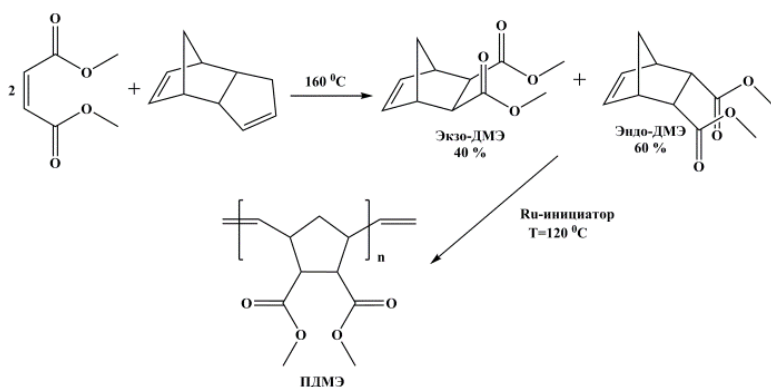


Схема 1. Схема синтеза смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-ДМЭ и ПДМЭ

Scheme 1. The scheme of synthesis of a mixture of exo,exo- and endo,endo-DME and PDME

ПДМЭ является полимером линейного строения с высокой молекулярной массой ( $4,5 \cdot 10^6$  г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением ( $PDI = 1,1$ ). Благодаря наличию функциональных групп, приводящих к межмолекулярным взаимодействиям, и высокой молекулярной массе полимер ПДМЭ обладает высокими физико-механическими свойствами (таблица).

При оценке влияния факторов среды на ПДМЭ в качестве показателей были выбраны модуль упругости при изгибе и температура стеклования.

Основными факторами, наиболее влияющими при воздействии окружающей среды, являются: солнечная радиация (ультрафиолетовое излучение, видимый свет и рентгеновские лучи), микроорганизмы, высокая влажность, озон и кислород, тепловая энергия, промышленные загрязнения, химические выбросы. В настоящей работе было изучено влияние света, ультрафиолетового

Таблица 1

Физико-механические свойства ПДМЭ  
Table 1. Physical and mechanical properties of PDME

Показатели	ПДМЭ
$E_{изг}$ , МПа	1785±83
$E_{раст}$ , МПа	1725±5
$\sigma_{рт}$ , МПа	44,0±0,4
$\epsilon_{pp}$ , %	163±19
$\sigma_{pp}$ , МПа	28,2±1,2
KCV, КДж/м <sup>2</sup>	5,5±0,2
$T_g$ , °C	100

Примечания:  $E_{изг}$ —модуль упругости при изгибе;  $E_{раст}$ —модуль упругости при растяжении;  $\sigma_{рт}$ —предел текучести при растяжении;  $\epsilon_{pp}$ —относительное удлинение при разрыве;  $\sigma_{pp}$ —прочность при разрыве; KCV—ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23 °C;  $T_g$ —температура стеклования  
Notes:  $E_{изг}$ — modulus of flexure;  $E_{раст}$ — tensile modulus;  $\sigma_{рт}$ — tensile stress at yield;  $\epsilon_{pp}$ — breaking elongation;  $\sigma_{pp}$ — breaking strength; KCV— Izod impact strength with cut at 23 °C;  $T_g$ — glass transition temperature

излучения, влажности и перепада температур, а также влияние соляной кислоты на свойства полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

На рис. 1 представлено изменение модуля упругости при изгибе полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в зависимости от среды и времени пребывания. Образцы полимера выдерживали в воде, 0,1 М растворе соляной кислоты, в ультрафиолетовой камере и на свету в течение 2 месяцев.

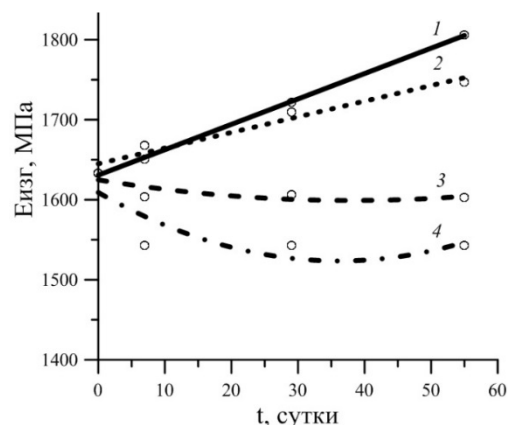


Рис. 1. Влияние факторов среды на модуль упругости при изгибе ПДМЭ. 1 – свет, 2 – УФ, 3 – 0,1М HCl, 4 – H<sub>2</sub>O

Fig. 1. The influence of environmental factors on the modulus of elasticity at the bending of PDME. 1 – light, 2 – UV, 3 – 0,1M HCl, 4 – H<sub>2</sub>O

Все компоненты солнечного излучения в той или иной мере оказывают вредное воздействие на полимеры. В наибольшей степени деструкция происходит под действием ультрафиолетовой части спектра. Энергия ультрафиолетовой радиации

достаточна для того, чтобы разрушить межатомные связи. Это воздействие на макромолекулы способствует термической окислительной деструкции, что приводит к охрупчиванию, выгоранию цвета и понижению всех механических и электрических свойств материала. Однако, как можно заметить из кривых, представленных на рис. 1, выдерживание образцов полимера на свету и в УФ-камере приводит к незначительному увеличению показателя модуля упругости при изгибе. Это можно объяснить тем, что в процессе старения полимера образуются свободные радикалы. Молекулы полимеров, находясь в состоянии свободного радикала, могут вступать в реакции рекомбинации, что приводит к увеличению молекулярной массы и степени сшивки полимера. В результате этого образуются более жесткие микроструктуры, что в конечном итоге сказывается на механической прочности полимера.

Вопреки ожиданиям, вода и 0,1 М раствор соляной кислоты оказали более негативное воздействие. Возможны три различных эффекта, связанные с влиянием воды: химическое воздействие, заключающееся в гидролизе неустойчивых связей, физическое воздействие, заключающееся в нарушении связей между полимером и наполнителем, что приводит к появлению меловых пятен, и фотохимический эффект [6]. Поскольку полимер не содержал никаких наполнителей, то влияние второго фактора не рассматривается.

Выдерживание полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в перечисленных выше средах не повлияло на изменение температуры стеклования, которая составляет 100 °С.

Многие данные, относящиеся к оценке старения полимерных материалов, получены методами ускоренных климатических испытаний и в условиях реальной экспозиции на открытом воздухе. Ускоренные испытания позволяют сократить время, необходимое для получения требуемых результатов, что помогает провести достаточно быстрый отбор образцов с различными комбинациями добавок и соотношениями между ними. На рис. 2а представлено изменение модуля упругости при изгибе ПДМЭ от количества циклов. Климатические испытания проводили согласно ГОСТ 9.719-94. Образцы выдерживали в климатической камере 1, 2 и 6 циклов. Каждый цикл составлял 24 ч с изменением температуры от 25 до 55 °С и влажности от 90 до 98%.

Как и ожидалось, испытание полимеров в климатической камере способствует их скорейшему старению, сопровождающемуся процессами

окисления, которые в свою очередь приводят к деструкции полимера и, следовательно, уменьшению модуля упругости при изгибе и температуры стеклования (рис. 2б).

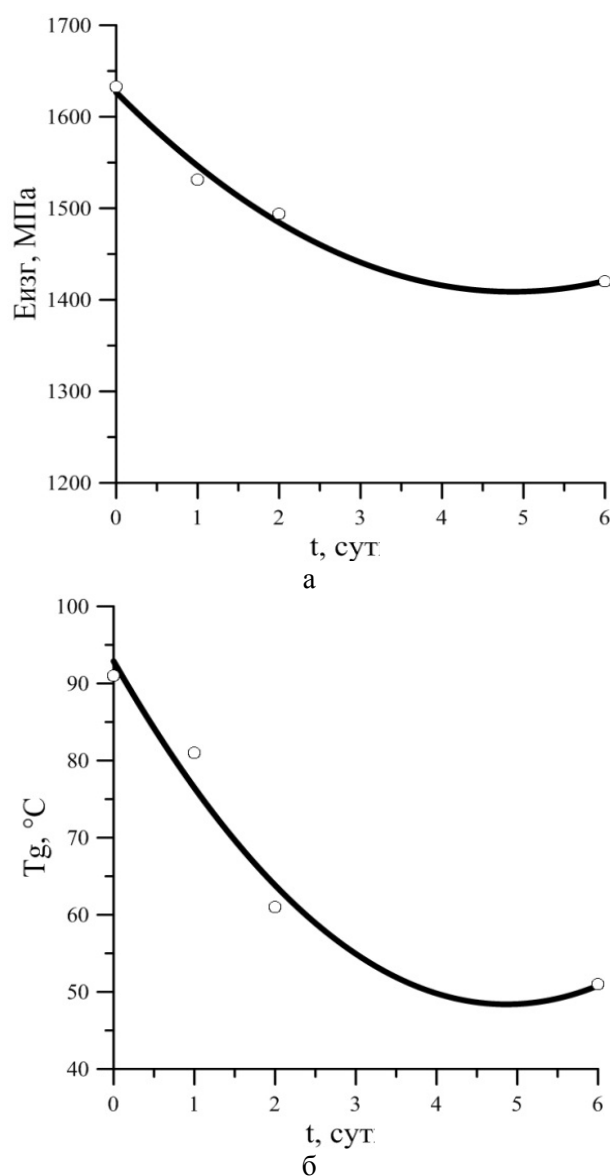


Рис. 2. Влияние ускоренного старения на модуль упругости при изгибе (а) и температуру стеклования ПДМЭ (б)  
Fig. 2. The effect of accelerated aging on the flexural modulus (a) and on the glass transition temperature (б)

Таким образом, проведенное исследование показало, что полидиметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты является стабильным полимером. Однако, комбинированное воздействие рассмотренных факторов, а также и других неисследованных в данной работе, может оказывать гораздо более сильное воздействие, нежели каждый из них сам по себе, многократно ускоряя процесс деградации. Это и послужит заделом для дальнейших исследований.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить, что полидиметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, полученный метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла под

действием рутениевого инициатора, устойчив к воздействию воды, 0,1 М раствора соляной кислоты, света и УФ облучения. Незначительно уменьшаются модуль упругости при изгибе и температура стеклования ПДМЭ в условиях ускоренного старения, проводимые в климатической камере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Richaud E., Le Gac P.Y., Verdu J.** Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 102. P. 95-104. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.036.
2. **Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В.** Влияние этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилата на температуру стеклования полимера на основе диметилвых эфиров экзо- и эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. Т. 16. Вып. 11. С. 155-157.
3. **Афанасьев В.В., Низовцев А.В., Долгина Т.М., Беспалова Н.Б.** Патент РФ № 2374269. 2009.
4. **Kiselev S.A., Lenev D.A., Lyapkov A.A., Semakin S.V., Bozhenkova G.S.** Reactivity of norbornene esters in ring-opening metathesis polymerization initiated by a N-chelating Hoveyda II type catalyst. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 7. P. 5177-5183. DOI: 10.1039/C5RA25197D.
5. **Nishihara Y., Inoue Y., Nakayama Y., Shiono T., Takagi K.** Comparative reactivity of exo- and endo-isomers in the Ru-initiated ring-opening metathesis polymerization of doubly functionalized norbornenes with both cyano and ester groups. *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 7458-7460. DOI: 10.1021/ma061781c.
6. **Le Gac P.Y., Choqueuse D., Paris M., Recher G., Zimmer C., Melot D.** Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. P. 809-817. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.023.

## REFERENCES

1. **Richaud E., Le Gac P.Y., Verdu J.** Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V.102. P. 95-104. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.036.
2. **Gurevich P.A., Zemlyakov D.I., Bozhenkova G.S., Ashirov R.V.** Effect of dinorbornene-ethylene-5-carboxylate on polymer glass transition temperature based on dimethyl esters of exo- and endo-norbornene-2,3-dicarboxylic acid. *Vest. Kazan Tekhnol. Universiteta.* 2013. V. 16. N 11. C. 155-157 (in Russian).
3. **Afanasev V.V., Nizovtsev A.V., Dolgina T.M., Bepalova N.B.** RF Patent N 2374269. 2009 (in Russian).
4. **Kiselev S.A., Lenev D.A., Lyapkov A.A., Semakin S.V., Bozhenkova G.S.** Reactivity of norbornene esters in ring-opening metathesis polymerization initiated by a N-chelating Hoveyda II type catalyst. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 7. P. 5177-5183. DOI: 10.1039/C5RA25197D.
5. **Nishihara Y., Inoue Y., Nakayama Y., Shiono T., Takagi K.** Comparative reactivity of exo- and endo-isomers in the Ru-initiated ring-opening metathesis polymerization of doubly functionalized norbornenes with both cyano and ester groups. *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 7458-7460. DOI: 10.1021/ma061781c.
6. **Le Gac P.Y., Choqueuse D., Paris M., Recher G., Zimmer C., Melot D.** Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. P. 809-817. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.023.

Поступила в редакцию 16.01.2017  
Принята к опубликованию 06.03.2017

Received 16.01.2017  
Accepted 06.03.2017