

**СОПОЛИМЕРЫ НОРБОРНЕНА С АКРИЛАТАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ НОРБОРНАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ, —
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ**

© В. И. Быков, Т. А. Бутенко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: bykov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2018 г.
После доработки 26 февраля 2019 г.
Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Изучена радикальная сополимеризация норборнена с норборненилакрилатом или борнеилакрилатом. Получены новые сополимеры, содержащие норборнановые фрагменты в боковой цепи. Изучено влияние условий проведения реакции на состав, молекулярно-массовые характеристики и температуру стеклования сополимеров. Установлено, что сополимеры норборнена с норборненилакрилатом или борнеилакрилатом имеют высокую прозрачность (95–97%) в видимой области (400–800 нм) и температуры стеклования. Сополимеры эффективно стабилизируют полупроводниковые наночастицы, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для оптоэлектроники.

Ключевые слова: *радикальная полимеризация; норборнен; норборненилакрилат; борнеилакрилат*
DOI: 10.1134/S004446181905013X

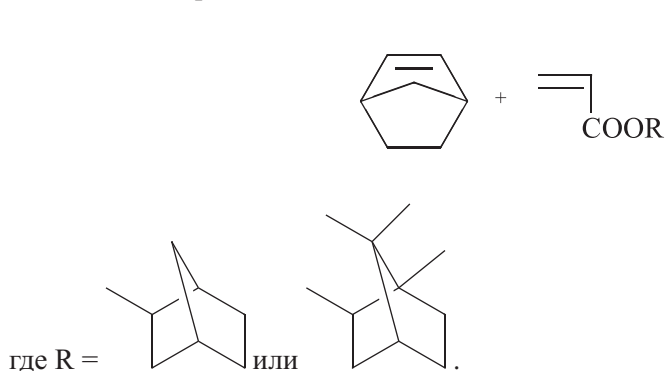
Норборнен (НБ) и его производные являются доступными мономерами, которые получают по реакции Дильса–Альдера из недорогого сырья — циклопентадиена (одного из продуктов пиролиза нефтяных фракций) и виниловых мономеров (этилена, алкенов, акрилатов). Синтезу насыщенных (аддитивных) полимеров норборнена посвящено большое число работ [1–3]. Это объясняется широким набором их физико-химических свойств, таких как химическая и термическая стабильность, высокая прозрачность, низкое влагопоглощение и др. Однако аддитивные полинорборнены имеют очень жесткую основную цепь, следствием чего является высокая температура стеклования, близкая к температуре разложения (~410°C), что исключает возможность их переработки обычными методами — экструзией и литьем под

давлением. По той же причине из них не удастся получать хорошие пленки. Для уменьшения жесткости цепи необходимо вводить гибкие звенья, например этиленовые. Сополимеризация этилена с норборненом была предметом патентных сообщений еще в середине 50-х годов XX века [4], однако в них не было приведено никаких данных, доказывающих строение сополимеров. Позднее химики из ГДР опубликовали ряд статей [5, 6], в которых приводятся данные по температурам стеклования, молекулярно-массовым характеристикам сополимеров различного состава, полученных с использованием модифицированных катализаторов Циглера–Натта. Указанное направление стало бурно развиваться после работы Каминского [7], который в качестве катализаторов получения сополимеров использовал цирконоцено-

вые комплексы, активированные метилалюмоксаном (MAO) [1–3]. На базе этих результатов фирмы Ticona и Mitsui в середине 90-х годов XX века создали малотоннажное производство сополимеров этилена с норборненом различного состава под торговыми марками TOPAS® и APEL®.

В ИНХС им. А. В. Топчиева РАН совместно с фирмой BF Goodrich (США) разработан оригинальный способ получения сополимеров норборнена с этиленом [8, 9] с использованием недорогих хелатных Ni-фосфорилдних комплексов, позволяющих проводить сополимеризацию в мягких условиях в отсутствие каких-либо сокатализаторов, в отличие от случая использования фирмами Ticona и Mitsui труднодоступных анса-цирконоценовых катализаторов в сочетании с большим количеством дорогостоящего MAO. Сополимеры, полученные на этих комплексах, обладают высокой прозрачностью. Однако этот показатель достигается только после тщательной, трудоемкой очистки сополимера от катализатора. В ИНХС РАН с использованием радикальных инициаторов впервые получены высокомолекулярные сополимеры норборнена и его производных с акрилатами, выполняющими роль гибкого звена [10, 11]. Сополимеры норборнена с метилакрилатом (МА) и трет-бутилакрилатом (ТБА) обладают хорошими механическими свойствами и достаточно высокой прозрачностью в видимой области за счет норборннового звена [10, 11].

В данной работе сообщается о синтезе новых сополимеров норборнена с акрилатами, содержащими норборнанные фрагменты, норборненилакрилатом (НБА) и борнеилакрилатом (БА), за счет которых сополимеры обладают улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с сополимерами, описанными в работах [10, 11].



Норборнен увеличивает жесткость цепи, позволяя получать сополимеры с температурами стеклования выше, чем у гомополимеров акрилатов, и с более высокой прозрачностью. Следует отметить, что НБА и БА, так же как и сам норборнен, являются доступ-

Экспериментальная часть

Норборнен (99%, Aldrich) переоконденсировали, растворяли в хлорбензоле (ч.д.а.) и хранили в атмосфере сухого аргона высокой чистоты. Сомономеры НБА и БА получали реакцией этерификации норборнанола или борнеола с акриловой кислотой в присутствии серной кислоты. Сомономеры сушили над CaH₂ и затем переоконденсировали перед использованием. В реактор добавляли рассчитанное количество инициатора 1% по массе (пероксид бензоила). Все операции осуществляли в атмосфере сухого аргона.

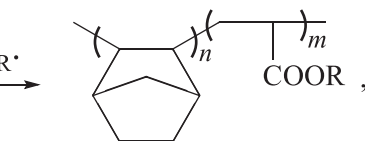
ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker MSL 300 при частоте 300 МГц или на спектрометре Varian Unity Inova 500 с использованием CDCl₃ в качестве внутреннего стандарта. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гелипроникающей хроматографии на приборе Waters с рефрактометрическим детектором (колонка Microgel mix 1–5 мкм, 500 мм × 7.7 мм Chrompack), скорость потока 1 мл·мин⁻¹, элюент — толуол, объем пробы 100 мкл, концентрация образцов 0.5–1 мг·мл⁻¹. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по полистирольной калибровке, используя набор полистирольных стандартов фирмы PS (Германия).

Температуры стеклования определяли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Mettler марки TA 4000 с ячейкой DSC30.

Прозрачность пленок сополимеров на оптическом кварце измеряли на УФ-спектрометре Specord-40 фирмы Bruker.

Обсуждение результатов

Сополимеризация норборнена с норборненилакрилатом или борнеилакрилатом протекает по схеме



ными мономерами. НБА и БА получают из акриловой кислоты норборнанола и борнеола, последний получают в промышленном масштабе из подкорového сока камфорных деревьев или из отходов хвойных пород.

Сополимеризация норборнена с норборненилакрилатом. Снижение мольного соотношения НБ:НБА с 10:1 до 1:1 приводит к плавному снижению содержания норборнанных звеньев с 50 до 30% и температуры стеклования T_g со 163 до 101°C, при этом молекулярная масса ($M_w \cdot 10^{-3}$) увеличивается с 38 до

Таблица 1
 Состав и свойства сополимеров норборнена с норборненилакрилатом
 в зависимости от условий проведения реакции
 Концентрация пероксида бензоила 1 мас%

$T, ^\circ\text{C}$	Мольное соотношение НБ:НБА	Содержание норборнанных звеньев, мол%	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_g, ^\circ\text{C}$
30	10:1	50	38	2.5	163
30	5:1	46	110	3.0	151
30	3:1	33	530	4.4	118
30	1:1	30	920	4.3	101
80	3:1	37	133	2.8	130

920 моль (табл. 1). Следует отметить, что содержание норборнанных звеньев и температуры стеклования существенно выше, чем для сополимеров норборнена с МА или ТБА. При содержании норборнанных звеньев 50% температура стеклования 163°C , что выше, чем у гомополимера НБА ($T_g = 73^\circ\text{C}$).

Сополимеризация норборнена с борнеилакрилатом. С уменьшением исходного мольного соотно-

шения НБ:БА падают содержание норборнанных звеньев и температура стеклования, а молекулярная масса сополимеров увеличивается (табл. 2).

Использование БА в качестве сомономера приводит к самым высоким значениям содержания норборнанных звеньев в сополимерах, так же как и величинам температур стеклования. Они существенно выше, чем для сополимеров норборнена с МА, ТБА

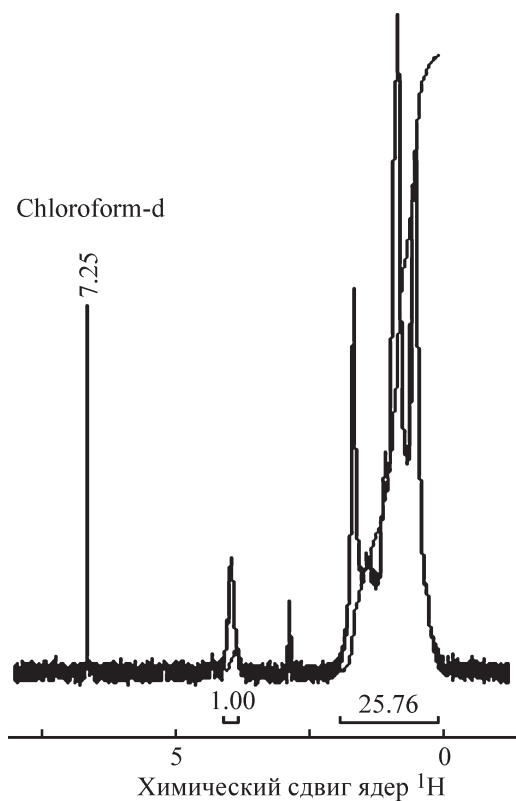


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H сополимера норборнена с норборненилакрилатом (50% норборнанных звеньев норборнена).

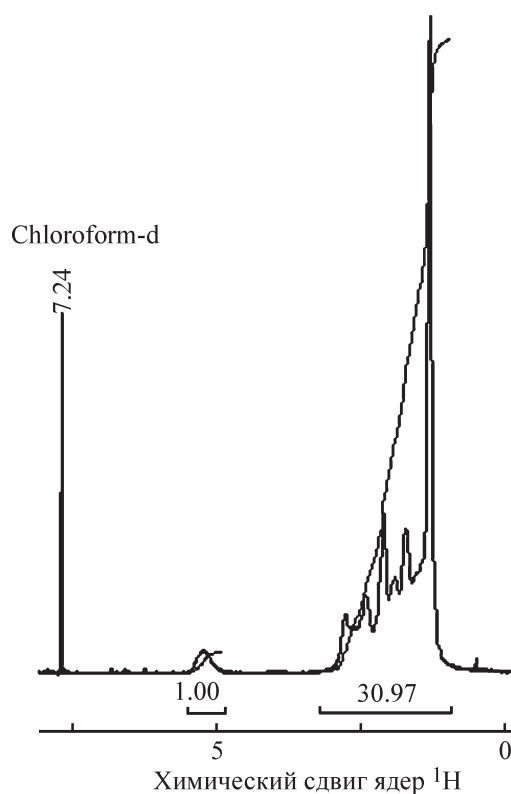


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H сополимера норборнена с борнеилакрилатом (55% норборнанных звеньев).

Таблица 2

Состав и свойства сополимеров норборнена с борнеилакрилатом в зависимости от исходного мольного соотношения сомономеров

Температура 30°C, концентрация пероксида бензоила 1 мас%

Мольное соотношение НБ:БА	Содержание звеньев НБ, мол%	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$
10:1	55	50	2.9	196
5:1	52	100	2.7	195
3:1	51	150	3.2	183
1:1	39	490	2.6	155

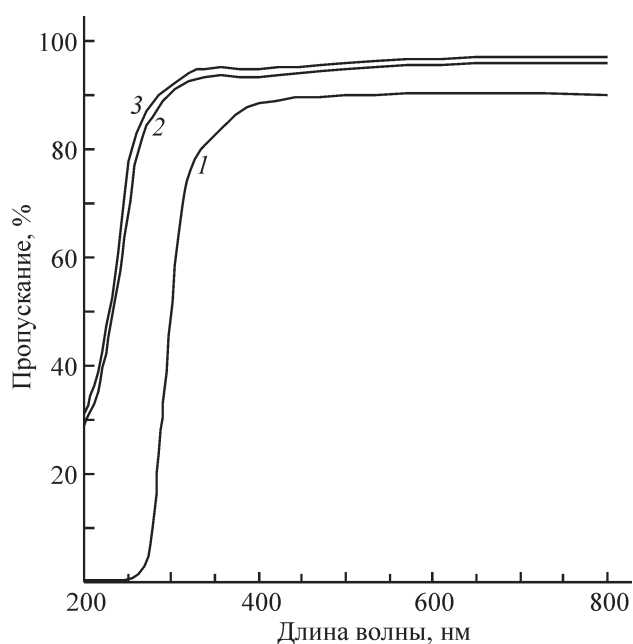


Рис. 3. Электронные спектры пропускания сополимеров норборнена с *трет*-бутилакрилатом (1), норборнена с норборненилакрилатом (2), норборнена с борнеилакрилатом (3).

и НБА. При содержании норборнанных звеньев 55% температура стеклования 196°C, что выше, чем у гомополимера БА ($T_c = 110^\circ\text{C}$).

На рис. 1 и 2 приведены спектры ЯМР ^1H сополимеров норборнена с НБА и БА с содержанием норборнанных звеньев 50 и 55 мол% соответственно.

Сигналы 4.6–4.8 м. д. соответствуют сигналам ^1H O–C–H в норборненилакрилатном и борнеилакрилатном звеньях, что позволяет с высокой точностью рассчитывать состав сополимеров.

Все сополимеры норборнена с НБА и БА обладают более высокой прозрачностью, чем сополимеры норборнена с МА или ТБА. При толщине пленки

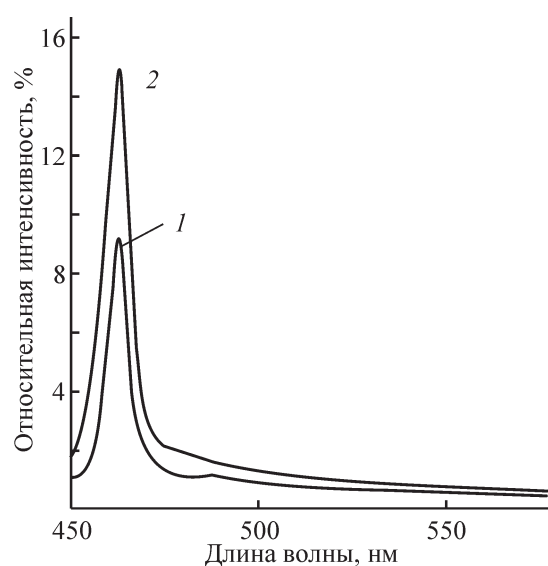


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции наноконпозигов, содержащих 5 (1) и 10 мас% (2) наночастиц CdSe (2.1 ± 0.1 нм), полученных из сополимера норборнена с борнеилакрилатом, с содержанием норборнанных звеньев 55 мол%.

200 мкм прозрачность сополимеров норборнена с НБА 95% и БА 97% (рис. 3, кривые 2, 3), тогда как сополимер норборнена с ТБА имеет прозрачность 90% (рис. 3, кривая 1).

Из сополимера норборнена с борнеилакрилатом с содержанием норборнанных звеньев 55 мол% и наночастиц селенида кадмия (2.1 ± 0.1 нм) получены пленки (на оптическом кварце) наноконпозигов толщиной 3 мкм с содержанием наночастиц 5 и 10 мас%. Спектры фотолюминесценции этих пленок (рис. 4) показывают, что полимерная матрица эффективно стабилизирует наночастицы, т. е. не происходит уширения сигнала, и максимум (460 нм) совпадает с максимумом сигнала раствора тех же частиц в толуоле.

Выводы

Получены сополимеры норборнена с норборненилакрилатом и борнеилакрилатом, обладающие высокой прозрачностью и температурой стеклования, а также эффективно стабилизирующие полупроводниковые наночастицы. Исследовано влияние условий эксперимента (температура, соотношение мономеров) на состав, молекулярно-массовые характеристики и температуру стеклования.

Радикальная сополимеризация норборнена и его производных позволяет существенно расширить ассортимент материалов для различных прикладных направлений, существенно упрощает технологию получения и исключает стадию очистки сополимеров от катализаторов. Таким образом, сополимеры норборнена с норборненилакрилатом и борнеилакрилатом и нанокompозиты на их основе являются перспективными материалами для оптоэлектроники.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (тема № 3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Быков Виктор Иванович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5226-978X>

Бутенко Тамара Александровна, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1385-4350>

Список литературы

- [1] *Маковецкий К. Л.* // Высокомолекуляр. соединения. 2008. Т. 50С. № 7. С. 1322–1343 [*Makovetskii K. L.* // Polym. Sci. Ser. C. 2008. V. 50. N 1. P. 22–38].
- [2] *Tritto I., Boggioni L., Ferro D. R.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. N 1–2. P. 212–241.
- [3] *Kaminsky W., Sperber O., Werner R.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. N 1–2. P. 110–117.
- [4] Pat. US 2799668 (publ. 1957). Novel polymers of ethylene and bicyclo(2.2.1)-2-heptene.
- [5] *Brauer E., Wiegleb H., Helmsted M.* // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 551–557.
- [6] *Brauer E., Wild C., Wiegleb H.* // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 73–80.
- [7] *Kaminsky W., Arndt M., Bark A.* // Polym. Prepr. 1991. V. 32. N 1. P. 467–471.
- [8] Pat. US 5929181 (publ. 1999). Method for preparation of copolymers ethylene/norbornene – type monomers with nickel catalysts.
- [9] *Маковецкий К. Л., Быков В. И., Финкельштейн Е. Ш.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 243–247 [*Makovetskii K. L., Bykov V. I., Finkelstein E. Sh.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. N 2. P. 241–244].
- [10] Пат. РФ 2456304 (опубл. 2012). Соплимер норборнена с акрилатом, способ его получения и нанокompозита на его основе.
- [11] *Маковецкий К. Л., Быков В. И., Попов Д. С.* // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54В. № 6. С. 764–766 [*Bykov V. I., Makovetskii K. L., Popov D. S.* // Polym. Sci. Ser. B. 2012. V. 54. N 1–2. P. 99–105].