

УДК 541.26 + 678

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ХЛОРИРОВАННЫМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

Та Куанг Кыонг, В.Г. Бондалетов, В.И. Куцук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов ИПР

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) является привлекательным мономером для производства полимерных композиционных материалов ввиду его доступности. Из него могут быть получены полимерные материалы, обладающие высокими физико-механическими характеристиками, устойчивостью к высоким и низким температурам, кислотам и щелочам. Одним из недостатков ПДЦПД является высокая горючесть. Это затрудняет широкое использование ПДЦПД и композиций на его основе для изготовления ответственных изделий и конструкций. Для снижения горючести ПДЦПД в данной работе был использован хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ). Рассмотрено влияние его содержания на физико-механические и термические характеристики композиций на основе ПДЦПД. Показано, что ХПВХ сложным образом влияет на механические и термические свойства композиций.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, хлорированный поливинилхлорид, горючесть, физико-механические характеристики, термические свойства.

Полидициклопентадиен представляет собой новый тип терморезистивного полимера, получаемого путем полимеризации ДЦПД с раскрытием цикла на катализаторах Шрока–Граббса [1; 2]. В результате полимеризации образуется твердый сшитый полимер с хорошим растягивающим (1700–1800 МПа) и изгибающим (≈ 2000 МПа) модулями. ПДЦПД также имеет хорошую стойкость к кислотам, щелочам, хлорированным углеводородам [3; 4], сохраняет механические характеристики в широком диапазоне температур (от -60 °С до $+160$ °С). ПДЦПД используется для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др. [5, с. 22–24]. Однако ПДЦПД относится к полиолефинам, пожароопасен, что ограничивает его использование в ряде отраслей промышленности на бытовом уровне. Поэтому исследования в области снижения горючести полимера являются актуальным направлением. Для снижения горючести ПДЦПД ранее были использованы органические галоген-, фосфорсодержащие, а также неорганические антипирены. В работе [6] были рассмотрены композиции на основе ПДЦПД с кислородным индексом, равным

26,4 %, получаемые добавлением к ПДЦПД до 18 % бромированного полистирола и 6 % Sb_2O_3 . В другой работе [7] была получена композиция с 20–25 % красного фосфора, 2–10 % органического бромсодержащего соединения, 1–4 % галогенированной смолы и 0,1–2 % Sb_2O_3 . Полученные композиционные материалы обладают повышенной огнестойкостью без существенного ухудшения механических характеристик.

Очевидно, что введение антипиренов в ПДЦПД может привести к заметным изменениям физико-механических характеристик полимера. Возможное достижение высоких величин кислородного индекса не будет эффективным, если они будут сопровождаться снижением прочностных свойств композиции до неприемлемых пределов. В качестве антипирена в настоящей работе был выбран хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), обладающий высоким содержанием органического хлора и хорошо совместимый с ПДЦПД.

В работе были изучены композиции ПДЦПД с ХПВХ с концентрациями антипирена от 0 до 15 % и исследовано влияние его содержания на ударную вязкость, модули упругости при изгибе и разрыве, а также температуру стеклования.

Методика эксперимента

Реагенты. Дициклопентадиен использовали чистоты 99,0 % (Uniwis Co, КНР). Для удаления кислородсодержащих примесей подвергали дополнительной очистке кипячением с металлическим Na в течение 6 ч с последующей перегонкой в вакууме. Ингибитор окисления Агидол-2 (Vulkanox ВКФ, ТУ 2492-433-05742686-98) использовали товарной квалификации «чистый» без дополнительной очистки. Ацетон использовали квалификации «о.с.ч.». ХПВХ использовали товарной (Shanghai Zhongchang Resin Co., КНР) без дополнительной очистки. Катализатор Широка–Граббса получен согласно патенту [8].

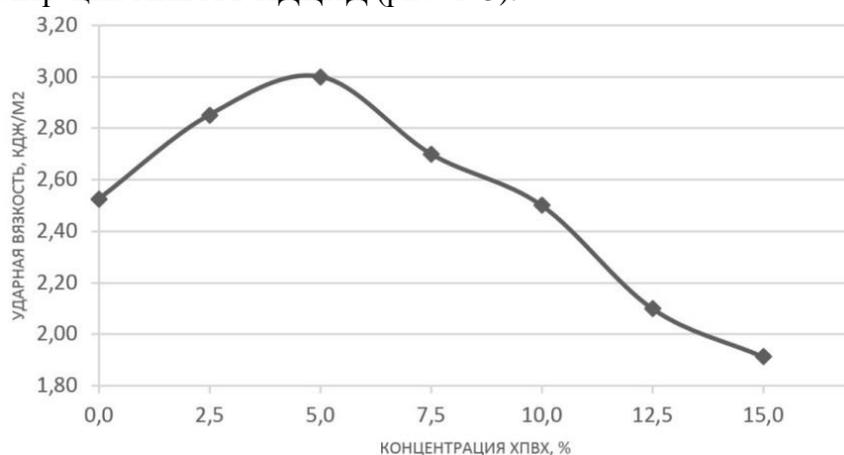
Методика. К расчетному количеству ДЦПД добавляли 0,1 % Агидол-2. Затем расчетное количество ХПВХ (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 и 15 % от массы мономера), растворенного в минимальном количестве ацетона, вносили в мономер и перемешивали с помощью роторного диспергатора ИКА Т18 basic при скорости вращения 14 000 об/мин. Удаление ацетона проводили при температуре 60 °С с вакуумом на роторном испарителе. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли катализатор Широка–Граббса (соотношение 1 : 10 000 от массы мономера), после чего заливали в металлическую форму. Температуру формы (180 °С) с реакционной массой поддерживали в течение 1 ч. Затем форму с композицией охлаждали до температуры 20 °С. Из полученных пластин с помощью

фрезероального станка Roland EGX 350 (Япония) готовили стандартные образцы для испытания на ударную вязкость по Изоду, изгиб и разрыв. Измерения проводили с помощью универсальной испытательной машины UGT-AI7000-M (Тайвань) и копра UGT-7045-NMH (Тайвань). Испытания были проведены по ГОСТ 19109-84, 12423-66 и 11262-80.

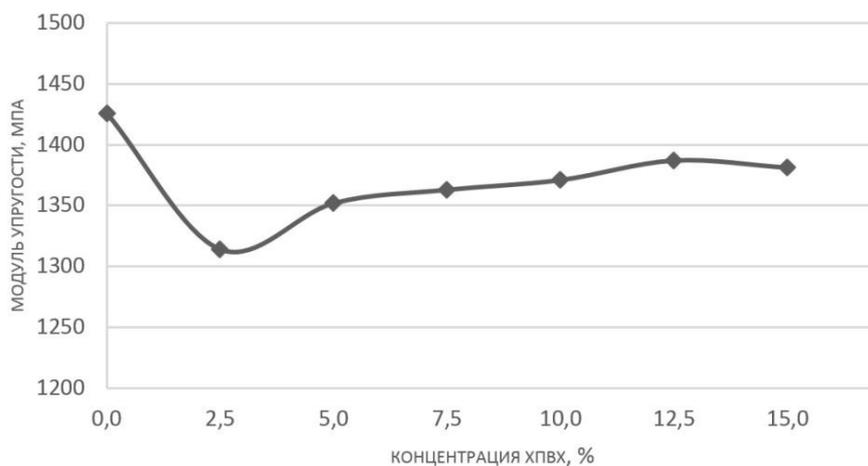
Для измерения термических характеристик композиций был использован сканирующий калориметр NETZSCH DSC 200 F3 Maia (Германия). Температуры стеклования определены прибором согласно стандартам: ISO/CD 11357-1 и 11357-1.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных результатов были построены графики зависимостей физико-механических характеристик композиций от концентрации ХПВХ в ПДЦПД (рис. 1–3).



Р и с . 1 . Зависимость ударной вязкости композиции от концентрации ХПВХ



Р и с . 2 . Зависимость модуля упругости композиции при изгибе от концентрации ХПВХ

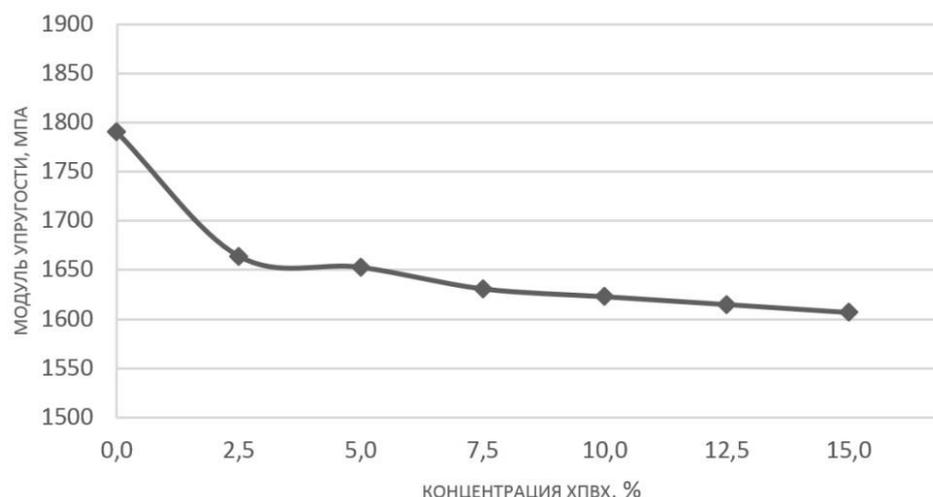
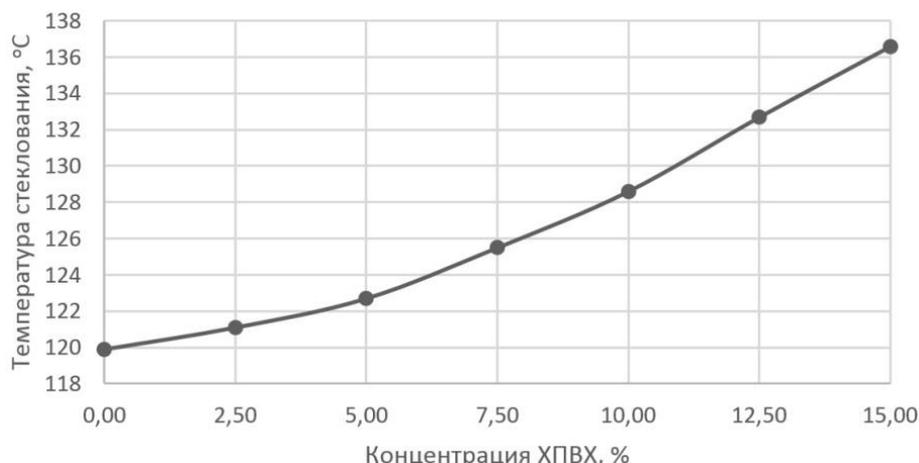


Рис. 3. Зависимость модуля упругости композиции при разрыве от концентрации ХПВХ

Результаты физико-механических испытаний показали, что концентрация ХПВХ определенно влияет на физико-механические характеристики композиций. При увеличении содержания ХПВХ от 0 до 5% ударная вязкость возрастает с 2,53 кДж/м² до 3,0 кДж/м² (на 19 %) и затем при повышении концентрации ХПВХ до 15 % снижается до 1,91 кДж/м² (на 25 % от начального значения). Это объясняется пластифицирующим действием ХПВХ на первом участке и препятствующим образованию сплошной сетки на втором участке графика. Модуль упругости композиции при изгибе снижается на 7,8% (от 1426 МПа до 1314 МПа) для 2,5% ХПВХ, однако при увеличении концентрации ХПВХ свыше 2,5 % модуль упругости возрастает до 1381 МПа. В среднем модуль упругости при изгибе мало зависит от содержания ХПВХ в исследуемом интервале концентраций. Наибольшее снижение величины модуля упругости композиции при разрыве также наблюдается в интервале до 2,5 % ХПВХ (от 1791 до 1660 МПа, в дальнейшем снижаясь до 1607 МПа при увеличении концентрации ХПВХ до 15%). На рис. 4 приведен график зависимости температуры стеклования композиций от концентрации ХПВХ в ПДЦПД. Следует отметить, что в интервале концентраций ХПВХ от 0 до 15 % наблюдается монотонное повышение температуры стеклования от 119,9 °С до 136,6 °С, что указывает на повышение термической стойкости исследуемых композиций и увеличение рабочего температурного диапазона.



Р и с . 4. Зависимость температуры стеклования композиции от концентрации ХПВХ

Таким образом, ХПВХ может быть рассмотрен как перспективный антипирен для снижения горючести ПДЦПД, т. к. отлично совмещается с ним до содержания 15 % и умеренно влияет на физико-механические характеристики композиции в этом интервале ХПВХ. Кроме этого результаты исследования показали, что увеличение концентрации ХПВХ повышает температуру стеклования композиции, то есть его рабочий температурный диапазон расширяется на 16 °С.

Список литературы

1. Grubbs R.H. Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 3. P. 7117–7140.
2. Sheng X., Kessler M.R., Lee J.K. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 89, № 2. P. 459–464.
3. Singh O.M. // J. Sci. Indust. Research. 2006. V. 65. P. 957–965.
4. Mol J.C. // J. Molecular Catalysis. A: Chemical. 2004. V. 213. P. 39–45.
5. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. // Полимер-2009: материалы III Всерос. Науч.-практ. Конф. Студ., асп. и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22–24.
6. Li Ning. Organic flame retardants for poly(dicyclopentadiene). Магистер. Дис. Хэнань, 2011. 125 с.
7. Патент CN 104327205 A. Composite flame-retardant agent, preparation method and flame-retardant poly-dicyclopentadiene material / Zhang Yuqing; заявл. 09.07.2014; опубл. 04.02.2015.
8. Патент RU 2409420 C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С. и др.; заявл. 21.08.2009, опубл. 29.01.2011.

**PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF
COMPOSITIONS POLYDICYCLOPENTADIENE WITH
CHLORINATED POLYVINYL CHLORIDE**

Ta Quang Cuong, V.G. Bondaletov, V.I. Kusuk

National Research Tomsk Polytechnic University
Department of technology of organic substances and polymer materials IPR

Polydicyclopentadiene (PDCPD) is an attractive monomer for the production of polymer composite materials because of its availability. From it can be obtained polymer materials possessing high physical-mechanical characteristics, resistance to high and low temperatures, acids and alkalis. One disadvantage is the high flammability of PDCPD. It complicates extensive use PDCPD and compositions based on it for the production of responsible products and constructions. In this article, a chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) is proposed to reduce the flammability of PDCPD. The influence of its content on the physical, mechanical and thermal properties of compositions based on PDCPD. It is shown that the CPVC complex effect on the mechanical and thermal properties of the compositions.

Keywords: *Polydicyclopentadiene, chlorinated polyvinyl chloride, flammability, physical and mechanical properties, thermal properties.*

Об авторах:

ТА КУАНГ КЫОНГ – аспирант, кафедра ТОВПМ, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: langtutimhoa32@yahoo.com

БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич – профессор, доктор технических наук, кафедра ТОВПМ, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: bondaletovvg@mail.ru

КУЦУК Виорика Ивановна – аспирант, кафедра ТОВПМ, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: viorika_10.06.1992@mail.ru