

УДК 541.26 + 678

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГРАББСА II НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Та Куанг Кыонг, В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск

Рассмотрено влияние концентрации катализатора метатезисной полимеризации Граббса на физико-механические характеристики полидициклопентадиена (ПДЦПД). Актуальность исследования состоит в том, что используемый катализатор имеет очень высокую активность и может сильно влиять на характеристики полимеров. В работе были получены образцы ПДЦПД с использованием концентраций катализатора Граббса II от 0,003 % до 0,02 % от массы мономера. Для полученных полимерных пластин проведены испытания на ударную вязкость (по Изоду), изгиб и растяжение. Результаты исследований показали, что самыми высокими показателями обладают образцы, полученные при концентрации выбранного катализатора около 0,01 %.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, катализатор Граббса, физико-механические характеристики, ударная вязкость, изгиб.

DOI: 10.26456/vtchem4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Полидициклопентадиен является конструкционным материалом, устойчивым к действию высоких температур и агрессивных сред [1]. Благодаря хорошим свойствам он может использоваться для получения изделий с достаточной сложной конфигурацией. Материалы на основе ПДЦПД нашли в авиа-, автомобиле-, машиностроении, строительстве.

Полимеризация ДЦПД протекает по метатезисному механизму в присутствии катализатора Циглеровского типа (рис. 1).

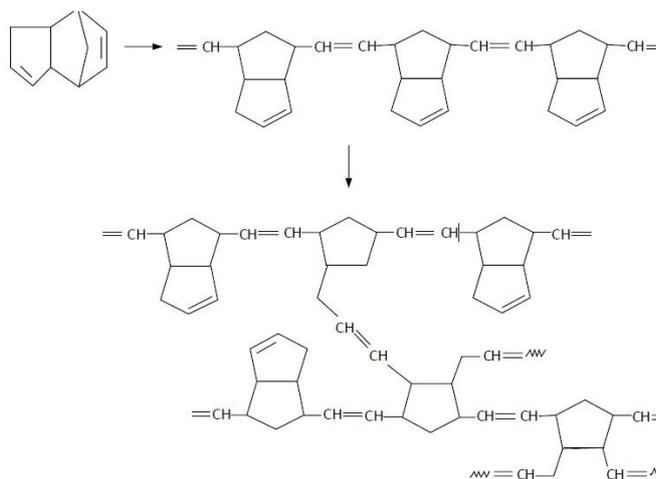
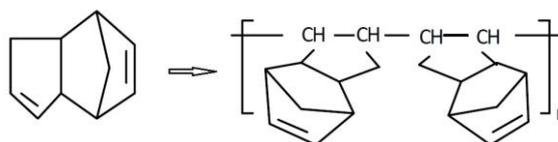


Рис. 1 Схема метатезисной полимеризации дициклопентадиена

В качестве катализатора метатезиса циклических олефинов ранее использовали соединения вольфрама, молибдена и рутения. Первыми катализаторами для метатезисной полимеризации ДЦПД были системы на основе соединений вольфрама и молибдена в композиции с металлоорганическими соединениями алюминия, олова и цинка [2, 3]. Полученные полимеры имеют шитую структуру, хорошие физико-механические свойства. Однако из-за присутствия кислот Льюиса в процессе полимеризации возможно протекание побочных реакций аддитивной полимеризации:



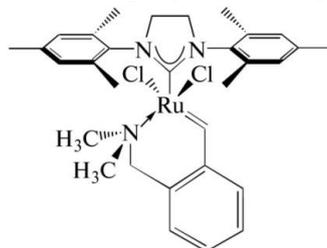
Побочный линейный полимер является термопластичным и пленкообразующим. Физико-механические свойства полученного полимера значительно зависят от природы и соотношения мономер: катализатор.

Новым поколением катализаторов полимеризации ДЦПД являются карбеновые комплексы галогенидов рутения. Рутениевые катализаторы значительно устойчивее к воде, но отличаются высокой активностью, что затрудняет их применение в полимеризации ДЦПД, то есть процесс полимеризации плохо поддается регулированию [4]. В работе [5] использовали катализатора Граббса второго поколения с концентрацией 0,002 до 0,006 %. Был получен твёрдый прозрачный образец ПДЦПД без запаха. Полученные полимеры имеют модуль упругости при изгибе 1800 – 1900 МПа, предел текучести при растяжении 56 – 58 МПа, относительное удлинение при разрыве 32 – 99 %. В другой работе [6] при соотношении катализатор Граббса:

мономер, равном 1 : 1 000 000 был получен эластичный полимер с твердостью по Шору А25.

Очевидно, что концентрация катализатора оказывает значительное влияние на физико-механические свойства ПДЦПД и требуется проведение исследований в этом направлении

В данной работе для полимеризации ДЦПД был использован представленный ниже катализатор Граббса второго поколения:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дициклопентадиен использовали чистоты 99,0 % (Uniwise Co, КНР). Для удаления кислородсодержащих примесей мономер подвергали дополнительной очистке кипячением с металлическим Na в течение 6 час. с последующей перегонкой в вакууме. В качестве ингибитора окисления использовали смесь Ирганокс 1010/Иргафос 168 (соотношение 1 : 1) – квалификации «чистый» без дополнительной очистки. Катализатор Граббса второго поколения получен согласно патенту [7].

Катализатор добавлен к мономеру с концентрациями в интервале от 0.003 % до 0.02 % от массы мономера. Полимеризация была проведена при температуре 180 °С. Длительность процесса составляла 2 часа, полимеризация проводилась в стальной форме, с получением пластин размером 200 x 200 x 5мм. Выемка из формы проводилась при температуре 20 °С. Образцы для проведения физико-механических испытаний были вырезаны с использованием аппарата Roland RGX 350. Для всех образцов определены: ударная вязкость по Изоду (ГОСТ 19109), модуль упругости при изгибе и растяжении (ГОСТ 9550), относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов испытаний были построены графики зависимости основных физико-механических характеристик ПДЦПД от концентрации катализатора (рис. 2–5).

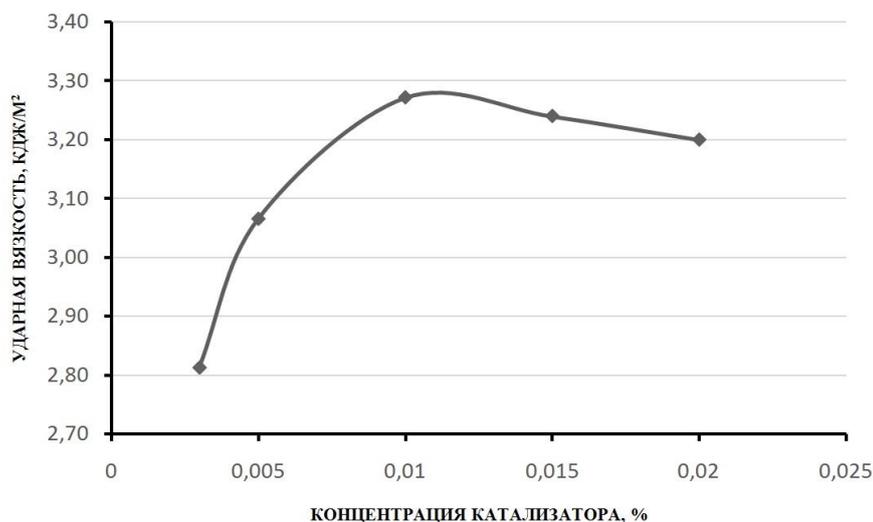


Рис. 2 Зависимость ударной вязкости (по Изоду) ПДЦПД от концентрации катализатора

На рис. 2 рассмотрено влияние концентрации катализатора на ударную вязкость ПДЦПД (по Изоду). Видно, что максимальное значение ударной вязкости полимера получено при концентрации 0,01 %. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается некоторое (3 %) снижение ударной вязкости.

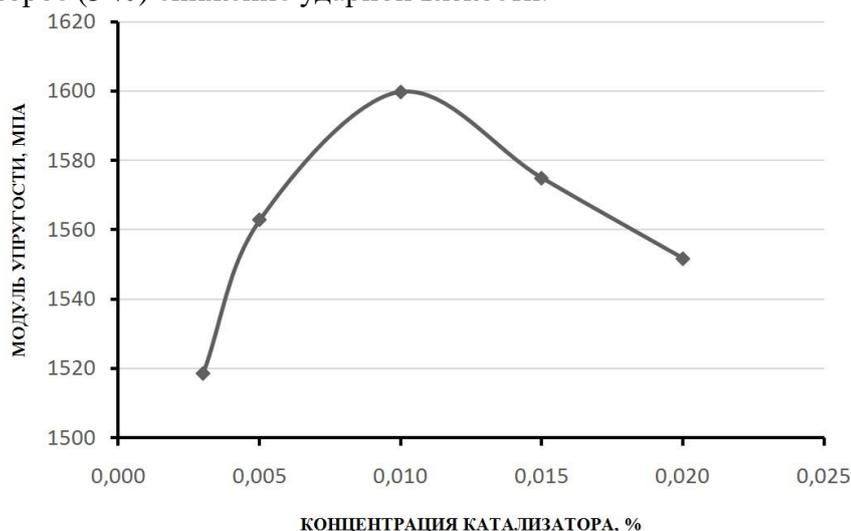


Рис. 3 Зависимость модулей упругости при изгибе от концентрации катализатора

На рис. 3 показана зависимость модуля упругости ПДЦПД при изгибе от концентрации катализатора. Высшее значение (1600 МПа) получено при концентрации 0,01 %. Следует отметить, что во всем исследуемом интервале концентраций модуль упругости ПДЦПД при изгибе изменяется незначительно (примерно 3 – 5 %).

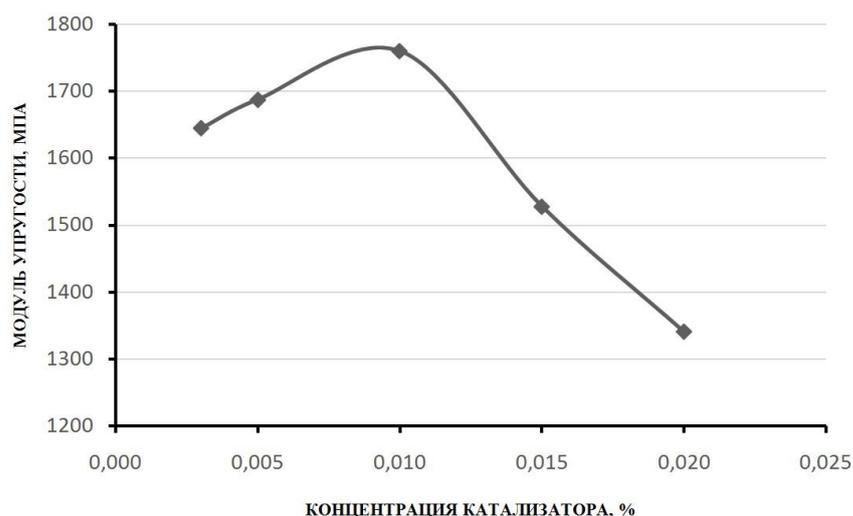


Рис. 4 Зависимость модулей упругости при растяжении от концентрации катализатора

Модуль упругости при растяжении также достигает максимума (1760 МПа) при 0,01 % концентрации катализатора. С дальнейшим повышением концентрации модуль упругости снижается на 23,8 %.

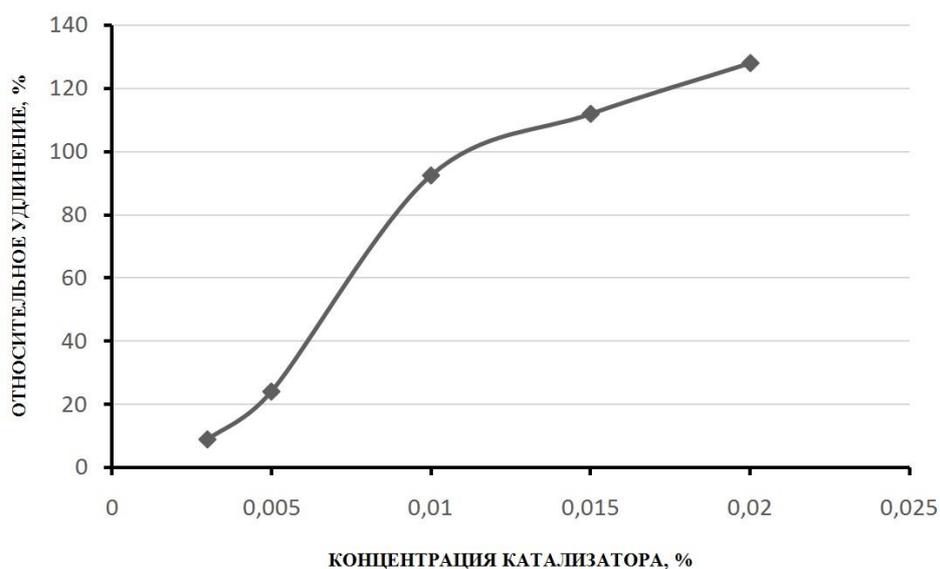


Рис. 5 Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации катализатора

График относительного удлинения при разрыве отличается от предыдущих тем, что не имеет экстремума и значения непрерывно растут от 9 до 128 % при повышении концентрации катализатора. Вероятно, полимер стал более пластичным из-за снижения степени сшивки. Это объясняется ускорением реакции образования

относительно низкомолекулярных (олигомерных) фрагментов ПДЦПД с пониженной реакционной способностью и подвижностью при повышении концентрации катализатора. Это в свою очередь приводит к снижению степени сшивки полидициклопентадиена и образованию малосвязанных фрагментов полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наилучшие физико-механические показатели полидициклопентадиена получены при концентрации катализатора 0,01 %. При концентрации свыше этого значения, все показатели прочности полимера снижаются ввиду уменьшения степени его сшивки. Использование более низких концентраций катализатора также не может быть рекомендовано, так как это приводит к существенному снижению ударной вязкости и модуля упругости при разрыве.

Список литературы

1. Ren, J.X.; Krishnamoorti, R. Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites. *Macromolecules* 2003, 36, 4443–4451.
2. Bell A. *Polymer Matter Science Engineering* (American Chemical Society) 1991; 64:102.
3. Jonson J.M., Faron M.F. *Polymer Bulletin* 1991; 25:625.
4. Ung T., Schrodi Y., Trimmer M., Hejl A., Sanders D., Grubbs R. Latent, high-activity olefin metathesis catalysts containing an N-heterocyclic carbene ligand [The invention provides novel organometallic complexes useful as olefin metathesis catalysts]. Patent US 2005261451. 2005.
5. Патент RU 2393171. Катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена, способы его получения и способ его полимеризации / Афанасьев В.В., Долгина Т.М., Беспалова. Н.Б. Заявл. 10.12.2008. Оpubл. 27.06.2010.
6. Патент RU 2402572. Способ получения дициклопентадиена и материалов на его основе / Юмашева Т.М., Афанасьев В.В., Маслбойщикова О.В. и др. Заявл. 09.07.2009. Оpubл. 27.10.2010.
7. Патент RU 2409420 С1. 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. Оpubл. 29.01.2011.

**INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF THE 2ND
GENERATION GRUBBS CATALYST METATESES
POLYMERIZATION ON THE PHYSICO-MECHANICAL
PROPERTIES OF POLYDIYCYCLOPENTADIENE**

Ta Quang Cuong, Bondaletov V.G.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

The effect of the concentration of the Grubbs catalyst on the physico-mechanical properties of polydicyclopentadiene (PDCPD) is considered. This is an important study, since the used catalyst has a high activity, which can greatly affect the characteristics of the polymers. PDCPD was obtained with different concentrations of Grubbs II catalyst from 0.003% to 0.02% by weight of the monomer. For the obtained polymer plates, impact strength tests (Izod), bending and stretching were carried out. The results of the studies showed that the samples, which has the highest values were obtained at a catalyst concentration of 0.01%.

Keywords: *polydicyclopentadiene, Grubbs catalyst, physical and mechanical properties, impact strength, bending, stretching*

Об авторах:

ТА КУАНГ КЬОНГ – аспирант, Отделение химической инженерии, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, г. Томск, Россия, e-mail: langtutimhoa32@yahoo.com

БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич – доктор технических наук, профессор, Отделение химической инженерии, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, г. Томск, Россия, e-mail: bondaletovvg@mail.ru

Поступила в редакцию 13 мая 2018 года