

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Та Куанг Кыонг, В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет

В производстве полидициклопентадиена (ПДЦПД) и полимерных композитов на его основе важно определить оптимальные условия метатезисной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) для получения материалов с наилучшими свойствами. В данной работе рассмотрено влияние температуры полимеризации на физико-механические характеристики ПДЦПД. Были получены образцы ПДЦПД при температурах 120 - 200 °С с концентрацией катализатора Граббса II 0,01%. Результаты исследований показали, что наилучшими характеристиками обладают образцы, полученные в интервале температур от 160 до 180 °С.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, катализатор Граббса, физико-механические характеристики, ударную вязкость, прочность на изгиб, растяжение

DOI: 10.26456/vtchem6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ПДЦПД является коммерчески важным термореактивным полимером в связи с высокими показателями модуля упругости, ударной вязкости и химической стойкости [1]. Материал получают по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии металлокомплексных катализаторов или каталитических систем на основе соединений вольфрама, молибдена и рутения [2-4].

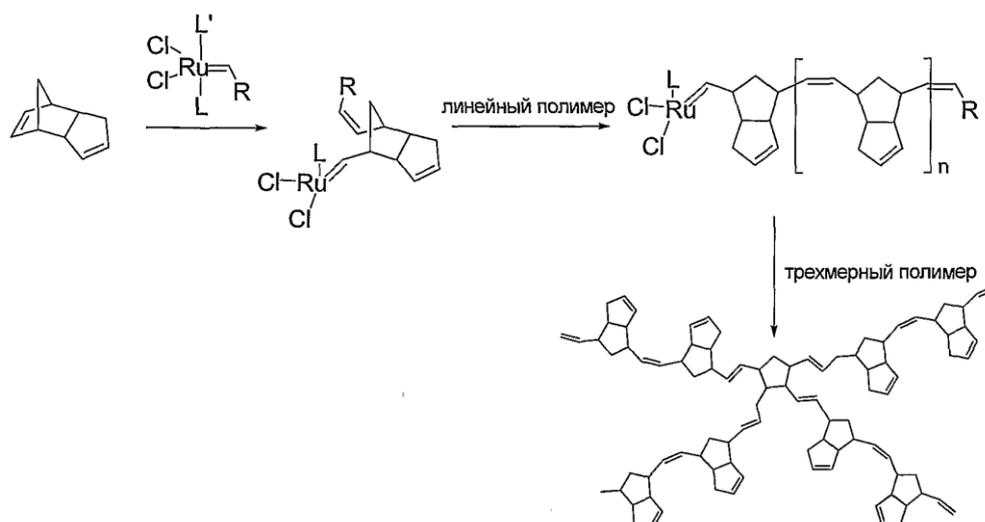


Рис. 1 Метатезисная полимеризация дидциклопентадиена

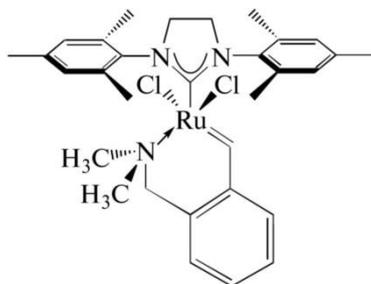
Ранее различными исследователями полидидциклопентадиен был получен при различных условиях, и поэтому в разных работах он имеет отличающиеся свойства, которые зависят от температуры полимеризации, концентрации, вида катализатора, ингибиторов и т.п.

В работе [5] раствор катализатора Граббса в ДЦПД (массовое соотношение катализатор : ДЦПД равно 1 : 20000) помещали в литьевую форму с температурой минус 10 °С, поднимали температуру до 250 °С и поддерживали эту температуру в течение 0,5 мин. Полученный полимер имел модуль упругости на изгиб 1610 МПа, предел текучести при растяжении 59,3 МПа, разрушающее напряжение 49,0 МПа, относительное удлинение при разрыве 92 %.

В то же время в работе [6] катализатор Граббса растворяли в ДЦПД при 35°С (массовое соотношение катализатор : ДЦПД равно 1 : 70000). Смесь нагревали при 50 °С, затем при 200 °С в течение 30 мин. Полученный полимер имеет модуль упругости 1800 МПа, предел текучести при растяжении 58,5 МПа, разрушающее напряжение 43,5 МПа. Относительное удлинение при разрыве намного ниже чем в предыдущей работе - 31,8 %.

Таким образом, появился вопрос о выборе оптимальных условий для полимеризации ПДЦПД. Целью данного исследования является определение оптимальной температуры полимеризации для получения ПДЦПД с максимально высокими в выбранных условиях физико-механическими характеристиками.

В работе, для полимеризации ДЦПД был использован катализатор Граббса второго поколения:



Полимеризация была проведена при температурах: от 120 °С до 200 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дициклопентадиен использовали чистоты 99,0 % (Uniwis Co, КНР). Для удаления кислородсодержащих примесей подвергали дополнительной очистке кипячением с металлическим Na в течение 6 часов с последующей перегонкой в вакууме. В качестве ингибиторов окисления была использована смесь Ирганокс 1010 + Иргарфос 168 с массовым соотношением 1 : 1. Катализатор получен согласно патенту [4].

К дициклопентадиену добавляли 0,2 % ингибиторов окисления. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли катализатор Граббса с концентрацией 0,01 % от массы мономера, заливали и выдерживали в металлической форме при температуре 80 °С в течение 30 минут. Затем нагревали до температуры полимеризации со скоростью 4°С/мин, выдерживали при заданной температуре в течение 60 мин и охлаждали до температуры 20-25 °С.

Образцы для проведения необходимых физико-механических испытаний вырезали с помощью фрезероального станка Roland EGX 350 (Япония). Для всех образцов определены ударная вязкость по Изоду (ГОСТ 19109), модуль упругости при изгибе и растяжении (ГОСТ 9550), относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262). Измерения проводили с помощью универсальной испытательной машины UGT-AI7000-M (Тайвань) и копра UGT-7045-НМН (Тайвань).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных результатов были построены графики зависимостей физико-механических характеристик ПДЦПД от температуры полимеризации (рис. 2,3,4,5).

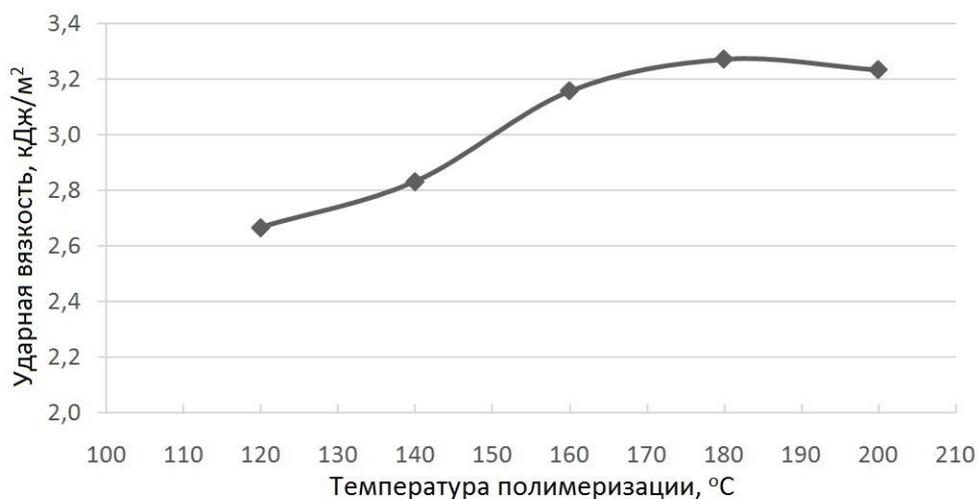


Рис. 2 Зависимость ударной вязкости (по Изоду) ПДЦПД от температуры полимеризации при концентрации катализатора 0,01%

На рисунке 2 представлено влияние температуры полимеризации на ударную вязкость (по Изоду) полученного полимера. Из графика видно, что ударная вязкость заметно возрастает от 2,7 кДж/м² до 3,2 кДж/м² с повышением температуры от 120 °C до 170 °C. При дальнейшем повышении температуры изменяется незначительно и достигает максимального значения 3,3 кДж/м² при 180 °C.

На рисунке 3 представлены зависимости модулей упругости при изгибе и растяжении ПДЦПД от температуры полимеризации.

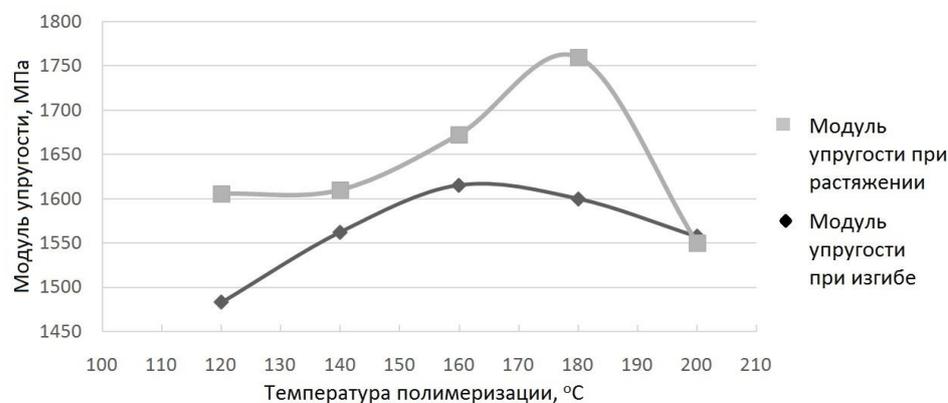


Рис. 3 Зависимость модулей упругости при изгибе и растяжении от температуры полимеризации при концентрации катализатора 0,01%

Из результатов видно, что максимальные значения модули упругости имеют в интервале от 160 °C до 180 °C. При температуре свыше 180 °C показатели начинают снижаться, вероятно, в результате снижения степени сшивания полимера из-за быстрого окисления

полидициклопентадиена и усилении процессов деполимеризации - полимеризации по механизму Дильса-Альдера при высоких температурах, приводящих к появлению структур нерегулярного строения.

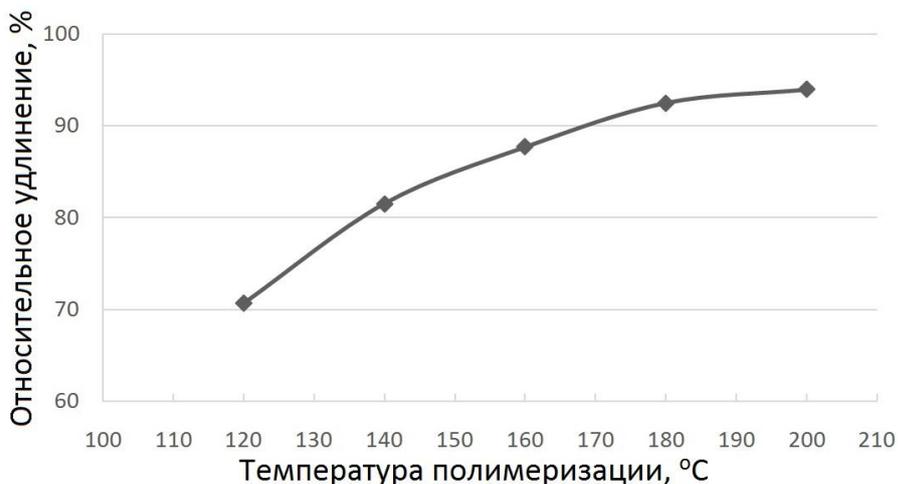


Рис. 4 Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры полимеризации при концентрации катализатора 0,01%

На рисунке 4 представлена зависимость относительного удлинения при разрыве ПДЦПД от температуры полимеризации. Относительно удлинение увеличивается с 71 % до 94 % с повышением температуры от 120 °C до 200 °C. Из графика следует, что относительное удлинение может повыситься при более высокой температуре, но незначительно.

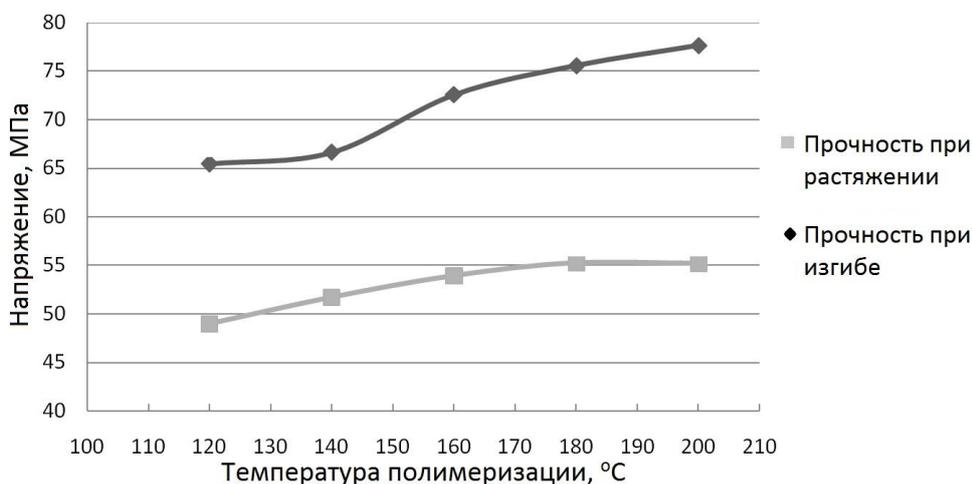


Рис. 5 Зависимость прочности при изгибе и растяжении от температуры полимеризации при концентрации катализатора 0,01%

Прочность при растяжении и изгибе (рис.5) также повышаются с увеличением температуры полимеризации: прочность при растяжении от 49 МПа до 55 МПа, прочность при изгибе от 65 МПа до 68 МПа. Следует отметить, что при дальнейшем повышении температуры эти показатели изменятся незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов, представленных в настоящей работе, следует, что оптимальной температурой метатезисной полимеризации дициклопентадиена под действием катализатора Граббса II является 180 °С. Большинство физико-механических показателей ПДЦПД достигают максимума при этой температуре. Величины относительного удлинения при разрыве и прочности при изгибе, вероятно, могут повыситься при температуре свыше 180°С, но это может привести к значительному ухудшению других характеристик.

Список литературы

1. Ren, J.X.; Krishnamoorti, R. Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites. *Macromolecules* 2003, 36, 4443–4451.
2. France M.B., Uffelman E.S. *J. Chem. Educ.* 1999. V. 76. № 5. P. 661.
3. Dragutan I., Dragutan V. *Platinum Metals Rev.* 2007. V. 51. № 2. P. 69.
4. Martin F.S., Gantner C., Obrecht W., Nuyken O. *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. P. 1731.
5. Патент RU 2015119270А. Катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена, содержащий тиобензилиденный фрагмент и способ его получения / Полянский К.Б., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Заявл. 22.05.2015. Оpubл. 10.05.2016.
6. Патент RU 2375379С1. Катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена, способ его получения и способ его полимеризации / Беспалова Н.Б., Афанасьев В.В., Низовцев А.В. и др. Заявл. 22.05.2008. Оpubл. 10.12.2009.
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 TEMPERATURE OF METATHESIS POLYMERIZATION ON PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYDIYCYCLOPENTADIENE

Ta Quang Cuong, Bondaletov V.G.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

In the production of polydicyclopentadiene (PDCPD) and polymer composites based on it, it is important to determine the optimal conditions for metathesis polymerization of dicyclopentadiene (DCPD) to obtain materials with the best properties. In this paper, the effect of the polymerization temperature on the physico-mechanical characteristics of PDCPD is considered. Samples of PDCPD were obtained at temperatures of 120-200°C with a concentration of Grubbs II catalyst 0.01%. The results of the studies showed that the best characteristics are the samples obtained in the temperature range from 160 to 180°C.

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

Об авторах:

ТА КУАНГ КЫОНГ – аспирант, кафедра ТОВПМ, Институт 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, кафедра ТОВПМ, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, г. Томск, Россия, e-mail: bondaletovvg@mail.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года