

УДК 678.767.2:620.22-419.8:666.322.4

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОБЕНТОНИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Н.А. Байкова, В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск

Методом полимеризационного наполнения метатезисной полимеризацией при использовании катализатора Шрока–Граббса и органобентонита, модифицированного диалкилдиметиламмоний хлоридом, получены нанокomпозиционные материалы на основе полидициклопентадиена (ПДЦПД). Установлена связь между содержанием наполнителя и физико-механическими характеристиками полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: метатезисная полимеризация, дициклопентадиен, полидициклопентадиен, органоглины, органобентонит.

DOI: 10.26456/vtchem10

Дициклопентадиен как мономер занимает особое место в химии полимеров ввиду особенностей своей структуры и способности к полимеризации по нескольким механизмам, в том числе к метатезисной полимеризации. Полимеры на его основе имеют высокие прочностные характеристики, устойчивы к действию высоких температур и агрессивных сред. Они широко применяются в автомобилестроении как материалы для изготовления изделий крупных размеров для грузовых автомобилей и техники специального назначения [1]. При полимеризации дициклопентадиена происходит образование сшитого полимера с сохранением ненасыщенности в основной цепи полимера.

Для осуществления механизма метатезисной полимеризации до недавнего времени в основном применяли в качестве катализаторов комплексные соединения галогенидов молибдена и вольфрама [2], однако они обладали невысокой реакционной способностью и нестойкостью к воде и гидроксилсодержащим соединениям, в связи с чем требовалась их повышенная концентрация. В настоящее время особое внимание привлекают катализаторы метатезисной полимеризации на основе активных комплексов галогенидов рутения [3].

Несмотря на то, что полидициклопентадиен, благодаря своей структуре, обладает уникальным набором свойств, существует объективная необходимость создания полимерных композиционных материалов для улучшения некоторых физико-механических характеристик. В настоящее время одним из эффективных направлений

является модифицирование полимерной матрицы минеральными наночастицами с созданием высокопрочных композитов.

В качестве наполнителя часто используют природные глины, которые являются гидрофильными минеральными наполнителями и плохо совмещаются с полимерной матрицей. Для придания органophilности минералам применяют различные поверхностно-активные вещества, улучшающие совместимость полимерной матрицы и глины. Модифицирование глины позволяет получить наполнитель, способный самопроизвольно диспергироваться и равномерно распределяться в исходном мономере [4].

Наиболее доступными и применимыми минералами являются бентониты – природные глинистые гидроалюмосиликаты, основным компонентом которых является монтмориллонит. Также бентонит содержат некоторое количество бейделлита, нонтронита и сапонита [4]. Структура глины представляет трехслойный пакет, в промежутках которых находятся катионы металлов (Na^+ , Li^+ , Ca^{++} , K^+ , Mg^{++}).

В качестве модификаторов бентонита для получения наноразмерных структур используют органические вещества, способствующие процессу эксфолиации, увеличивая расстояние между плоскостями. Одновременно происходит процесс гидрофобизации поверхности глин, обеспечивая совместимость с полимером и гомогенность композита [5,6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка наполнителя. В качестве наполнителя использовали бентонит Таганского месторождения (республика Казахстан), содержащий до 97 % монтмориллонита. Бентонит модифицировали диалкил(C_{16} - C_{18})диметиламмоний хлоридом при соотношении минерал : модификатор 5 : 1 (мас.). Процесс осуществляли при интенсивном перемешивании в воде при температуре 70 °С в течение одного часа. Затем модифицированную глину отделили от воды, промыли и сушили до постоянного веса.

Подготовка мономера. В качестве мономера использовали дициклопентадиен (ДЦПД), Uniwise Co (КНР), с содержанием основного вещества 99 %. Очистку мономера от продуктов окисления осуществляли кипячением с Na при 100М105 °С в течение 4 часов, далее дистилляцией – отгонкой в вакууме при 95 °С для удаления от низкокипящих примесей, а затем отгонкой в вакууме чистого ДЦПД.

Получение композита. К расчетному количеству мономера были добавлены ингибиторы Irganox 1010 (0,1 %) и Irgafos 168 (0,1 %) квалификации «ч». Органобентонит перемешивали с мономером при помощи роторного диспергатора ИКА Т18 basic в течение 10 мин при скорости 14000 об/мин. Для полимеризации использовали рутениевый

катализатор Шрока–Граббса [3] при соотношении катализатор: мономер 1:10000 мас. Форму с композицией выдерживали в течение 30 мин при 80 °С, затем температуру подняли до 180 °С в течении одного часа и выдержали в течение одного часа при 180 °С. Затем форму охладили до 20–25 °С и извлекли образец.

Из пластины с помощью фрезерального станка Roland EXG 350 изготовили стандартные образцы для испытаний на ударную вязкость по Изоду (ГОСТ 19109-84), изгиб (ГОСТ 4648-2014) и разрыв (ГОСТ 11262-80). Испытания проводили на универсальной испытательной машине UGT-AI7000-M (Тайвань) и копре UGT-7045-НМН (Тайвань).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На графиках, приведенных на рис.1, 2, 3, показаны зависимости физико-механических характеристик глино–полимерных композиций от содержания органобентонита в интервале концентраций от 0 до 6 %.

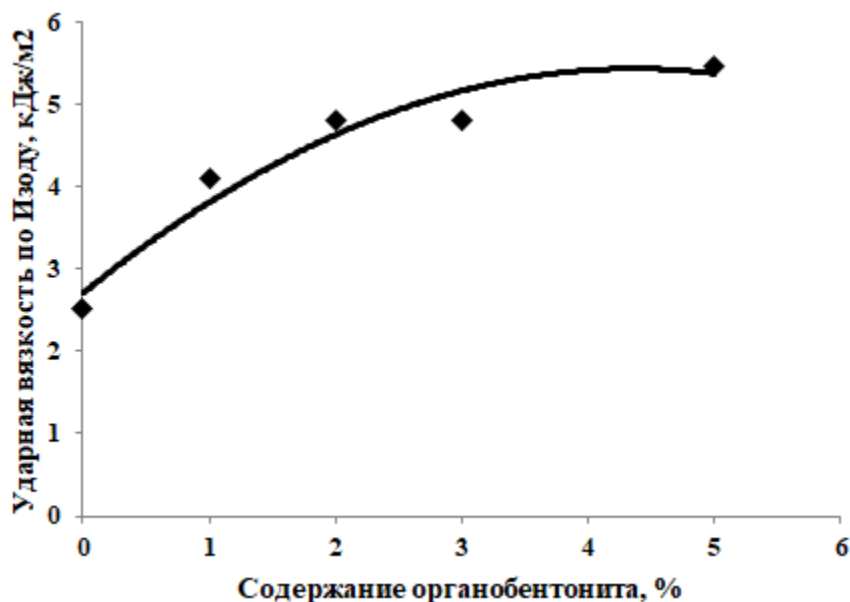


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости композиции от содержания органобентонита

При изменении концентраций наполнителя от 0 до 6 % ударная вязкость композиции возрастает от 2,5 до 6 кДж/м², т.е. на 140 % по отношению к чистому ПДЦПД. Максимальный прирост наблюдается в интервале концентраций 0 – 2 %.

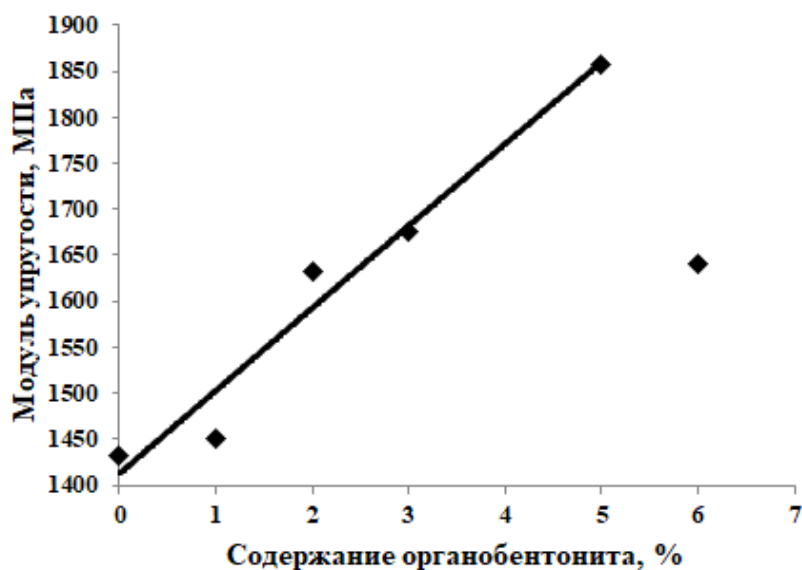


Рис. 2 Зависимость модуля упругости при изгибе композиции от содержания органобентонита

Модуль упругости при изгибе в интервале концентраций органобентонита от 0 до 5 % возрастает от 1432 до 1858 МПа, т.е. на 29,7 %. При добавлении дополнительно 1 % органобентонита наблюдается снижение до 1647 МПа значения модуля упругости от максимально достигнутого значения.

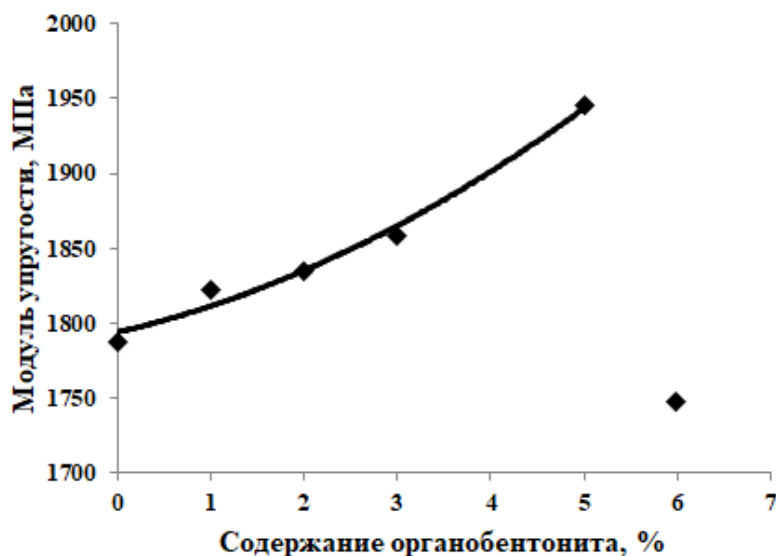


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при разрыве композиции от содержания органобентонита

Величина модуля упругости композиционного материала при разрыве возрастает от 1788 до 1946 МПа, (на 8,8 %) при наполнении от

0 до 5 % наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации органобентонита, как ранее, приводит к снижению величины модуля упругости до 1746 МПа.

Снижение показателей модуля упругости при изгибе и разрыве при содержании органобентонита свыше 5 % можно объяснить тем, что для каждого нанонаполнителя существует определенный предел наполнения, после которого наночастицы стремятся к образованию агломератов с микроразмерами. После этого характеристики композита могут значительно измениться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований можно сделать вывод, что модификация композиций ПДЦПД с органобентонитом позволяет получить полимерный композиционный материал с улучшенными прочностными свойствами. Серия исследований по определению наиболее эффективного количества органоглины показала, что концентрация 5 % органобентонита является оптимальной для достижения максимальных физических свойств данных материалов в пределах исследуемых концентраций.

Авторы благодарят ООО «НПО «РеаСиб» (г. Томск) за предоставление материалов для исследований и консультации.

Список литературы

1. Шарифуллин И.Г., Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Софронова О.В., Алексеева А.П. Использование реакций метатезисной полимеризации циклических олефинов для получения полимера дициклопентадиена. // Пластические массы. 2016. № 7–8. С. 19–24.
2. Banks R.L., G.C. Baily // *Industr. and Engin. Chem., Product. Res. and Development.* 3. 170. 1964.
3. Grubbs R.H., *Handbook of Metathesis, V. 1. Catalyst Development.* Wiley-VCH. Weinheim. 2003.
4. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления // *Актуальные инновационные исследования: наука и практика.* 2012. № 3. С. 2.
5. Ray S.S., Okamoto M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing* // *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
6. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E. Review article: *Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview* // *J. of Composite Material, V. 40* (2006). N 17. 1512–1559.

ORGANOBENTONITE INFLUENCE ON COMPOSITE MATERIALS CHARACTERISTICS BASED ON THE POLYDICYCLOPENTADIENE

N.A. Baykova, V.G. Bondaletov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Summary

By the method of polymerization filling with metathesis polymerization when using the Schrock- Grubbs' catalyst and organobentonite, modified dialkyldimethylammonium chloride, nanocomposite materials, which based on polydicyclopentadiene (PDCPD), are received. It is established communication between the filler content and physicomechanical characteristics of polymeric composite materials.

Keywords: metathesis polymerization, a dicyclopentadiene, a polydicyclopentadiene, organoclays, organobentonite.

Об авторах:

БАЙКОВА Наталья Александровна – аспирант, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, baikova_natasha_92@mail.ru.

БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич – Профессор, д.т.н., Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovvg@mail.ru.

Поступила в редакцию 24 декабря 2018 года