

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ЭЛАСТОМЕРОВ НА СВОЙСТВА УДАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛО- ПЕНТАДИЕНА

М. Н. Богомолова

Аспирант*

E-mail: bogomolovamn@gmail.com

Д. И. Земляков

Аспирант*

E-mail: dimmtomsk@sibmail.com

Р. В. Аширов

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник*

E-mail: arv@niost.ru

В. В. Лебедев

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра технологии пластических масс

Национальный технический университет «Харьковский

политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

E-mail: vladimirlebedev@bk.ru

*Кафедра органической химии и

технологии органического синтеза

Национальный исследовательский Томский

политехнический университет

пр. Ленина, 30, г. Томск, Томская область, Россия, 634050

У данній роботі представлені результати дослідження полідициклопентадієна (ПДЦПД), модифікованого етилен-пропілен-дієновим каучуком (СКЕПТ) і синтетичним полібутадієновим каучуком (СКД-НД). Показано, що відносно подовження при розриві і модуль пружності при розтягуванні модифікованого ПДЦПД суворо залежить від вмісту ЕНБ в СКЕПТ. СКД-НД в порівнянні зі СКЕПТ не збільшує ударотривкість композиції

Ключові слова: полідициклопентадієн, синтетичний каучук, ударотривкі композиції

В данной работе представлены результаты исследования полидициклопентадиена (ПДЦПД), модифицированного этилен-пропилен-диеновым каучуком (СКЭПТ) и синтетическим полибутадиеновым каучуком (СКД-НД). Показано, что относительное удлинение при разрыве и модуль упругости при растяжении модифицированного ПДЦПД строго зависит от содержания ЭНБ в СКЭПТ. СКД-НД в сравнении со СКЭПТ не увеличивает ударопрочность композиции

Ключевые слова: полидициклопентадиен, синтетический каучук, ударопрочные композиции

1. Введение

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) - полимерный материал, преимуществами которого являются сочетание высоких прочностных характеристик с химической стойкостью, возможность изготовления из него деталей различной формы и больших габаритов, низкая плотность, хорошая окрашиваемость поверхности, что обуславливает возможность использования полимера в различных сферах машиностроения, химического производства и строительства.

В процессе получения ПДЦПД в мономерное сырье вводят красители, антиоксиданты, наполнители и различные модифицирующие добавки [1-3], которые оказывают влияние на молекулярную структуру получаемого полимера, тем самым изменяя его свойства [4,5], причем введение в ПДЦПД различных эласто-

меров позволяет получать материалы с оптимальной комбинацией физическо-механических свойств. Такие материалы в сочетании с легкостью их синтеза и формования могут найти более широкий спектр применения в качестве инженерных пластиков в таких областях промышленности, как автомобилестроение, приборостроение и электротехника.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В первых патентах компании Hercules Inc [6,7], описывающих материал на основе полидициклопентадиена с добавкой от 1 до 10 массовых % эластомера, заявлялось, что для достижения желаемого комплекса свойств в рецептуре ПДЦПД могут использоваться

любые эластомеры как насыщенные, так и ненасыщенные. Однако в работе [8] утверждается, что высокое значение ударной вязкости ПДЦПД является следствием наличия сегментов полибутадиена, встроенных в шитую структуру полидициклопентадиена посредством химических связей. Такое встраивание может быть достигнуто только при наличии ненасыщенных С=C связей, способных вступать в реакцию метатезиса. Авторы данной работы [8] методами жидкофазного и твердофазного ЯМР изучили процесс полимеризации дициклопентадиена под влиянием катализатора метатезиса в присутствии полибутадиенового каучука и сделали выводы о том, что молекулы полибутадиена вступают в реакцию метатезиса в процессе полимеризации дициклопентадиена. Это приводит к тому, что в шитой структуре ПДЦПД полибутадиен присутствует в трех различных формах, а именно: в виде привитых цепей, зафиксированных сегментов между точками сшивки полидициклопентадиена и свободных молекул полибутадиена. По мнению авторов, именно наличие сегментов полибутадиена в шитой структуре ПДЦПД является причиной сверхвысокой ударной вязкости этого материала, в том числе при низкой температуре. При применении полибутадиеновых каучуков в рецептуре приготовления ПДЦПД в процессе метатезисной полимеризации длина молекул эластомера снижается и на первой стадии образуются блоксополимеры полибутадиен-ПДЦПД. Растущая полимерная цепь ПДЦПД 1 реагирует с молекулой каучука 2, образуя блоксополимер 3 и фрагмент молекулы каучука с активным каталитическим центром на конце цепочки 4 (рис. 1).

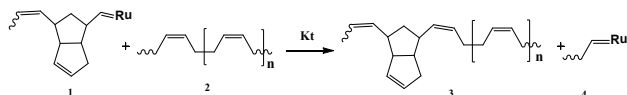


Рис. 1. Образование блоксополимеров полибутадиен-ПДЦПД из растущей частицы ПДЦПД

В дальнейшем частица полибутадиена может реагировать с наиболее активным компонентом реакционной среды - ДЦПД-мономером, также образуя блоксополимер полибутадиен-ПДЦПД. Структура ПДЦПД-полибутадиен-ПДЦПД образуется при дальнейшей передаче активного каталитического центра на полибутадиеновую часть блоксополимера и продолжении полимеризации ДЦПД на нем, а также в процессе межмолекулярной рекомбинации (кросс-метатезиса) блоксополимера с ПДЦПД. Следует отметить, что проведенные ранее исследования касались полимеров, полученных с использованием катализаторов на основе молибдена и вольфрама.

Ранее нами было показано, что использование в качестве модификатора ударопрочности тройного этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ) приводит к значительному увеличению ударной вязкости по Изоду [9] а использование в рецептуре получения ПДЦПД полибутадиенового каучука, напротив, приводит лишь к небольшому увеличению ударной вязкости полимера [10]. Таким образом, присутствие в литературе противоречивых данных оставляет открытым вопрос о выборе оптимальной структуры эластомера

для модификации ударопрочностных характеристик ПДЦПД.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является получение ПДЦПД с повышенной ударной прочностью путем проведения полимеризации дициклопентадиена в присутствии различных марок синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ и сравнение его с ПДЦПД, модифицированным синтетическим полибутадиеновым каучуком.

Для достижения поставленной цели исследования проводились в следующих направлениях:

- исследование влияния различного содержания третьего мономера в составе СКЭПТ при разных концентрациях СКЭПТ в полимеризате на свойства получаемых полимеров,
- сравнение полученных результатов с ПДЦПД, модифицированным синтетическим полибутадиеновым каучуком.

4. Экспериментальная часть

Мономерное сырье было получено путем растворения каучуков в ДЦПД при 130°C в течении 6 часов в атмосфере азота, затем стабилизировано 0,2 % массовых ионола-1. Приготовлены три серии 2, 3, 4, 5 % растворов каждого из каучуков, перед процессом полимеризации проводили дегазацию в течение 30 минут при давлении 100 мм.рт.ст и температуре 25°C. В качестве катализатора использовался [1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилден]дихлоро(2-(N,N-диметиламинометил)бензилиден)рутений [11], массовое соотношение катализатор/мономер составляло 1:15000, полученные при 20-30°C растворы мономерной смеси с катализатором использовались в процессе полимеризации в течение одного часа. Полимеризационный цикл (от заливки мономерной смеси до выемки пластины) составлял 2 часа и проводился в алюминиевой форме при ступенчатом повышении температуры от 60 °C до 180°C, с получением пластин размером 350x350x5мм, выемка из формы проводилась при температуре не выше 80°C. Образцы для проведения необходимых физико-механических испытаний были вырезаны на приборе Roland RGX 350. Для всех образцов определены: ударная вязкость по Изоду, (ГОСТ 19109), твердость по Шору D (ISO 868-85), относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262), модуль упругости при изгибе и растяжении (ГОСТ 9550), температура стеклования (ISO 11357).

5. Экспериментальные данные и их обсуждение

В отличие от полибутадиенового каучука, СКЭПТ содержит намного меньшее количество двойных связей в своей структуре, и все они находятся вне основной полимерной цепи, то есть при вступлении этих двойных связей в процесс метатезиса на молекуле каучука образуются ответвления поли-ДЦПД, а де-

структуры основной полимерной цепочки СКЭПТ не происходит (рис. 2).

Таким образом, опираясь на выводы, сделанные авторами в работе [8], можно предположить, что СКЭПТ подобно полибутадиену встраивается в шитую структуру ПДЦПД. Однако, в отличие от полибутадиена, молекулярная масса СКЭПТ не уменьшается в ходе реакции, а его молекулы распределяются в структуре ПДЦПД иным образом.

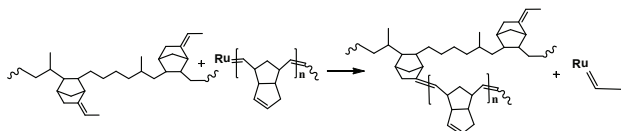


Рис. 2. Возможный механизм образования сополимера СКЭПТ-ПДЦПД в процессе полимеризации ДЦПД

В данной работе представлены результаты сравнения использования двух коммерчески доступных марок СКЭПТ с различным содержанием этилиденнорборнена в качестве модификаторов физико-механических свойств ПДЦПД. В качестве модифицирующих полимеров были выбраны СКЭПТ марки Buna 6470 и Buna 3950 с близкими молекулярно-массовыми характеристиками, но с разным содержанием третьего мономера - этилиденнорборнена (табл 1.)

Некоторые физико-механические показатели ПДЦПД, модифицированного каучуками

Показатель	ПДЦПД	Buna 6470 (5% ЭНБ)				Buna 3950 (11% ЭНБ)				СКДНД
		2%	3%	4%	5%	2%	3%	4%	5%	
Концентрация эластомера	0%	2%	3%	4%	5%	2%	3%	4%	5%	5%
Предел текучести при растяжении $s_{рт}$, МПа	55,7	46,7	45,3	46,2	45,8	46,5	44,1	41,8	41,6	52,3
Прочность при разрыве $s_{рр}$, МПа	35,1	38	32,8	32,7	33,3	33,3	33,7	31,5	32,9	35,5
Относительное удлинение при разрыве $e_{рр}$, %	6	9	13	15	16	30	42	45	47	26
Модуль упругости при растяжении $E_{раст}$, МПа	1790	1300	1320	1393	1463	1145	1160	1270	1350	1700
Модуль упругости при изгибе, $E_{изг}$, МПа	1820	1810	1790	1730	1640	1800	1770	1680	1640	1730
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² с надрезом при 23 °С	4	14	26	31	34	12	24	33	36	5

Таблица 2

Таблица 1

Характеристики СКЭПТ, использованных для модификации ПДЦПД

Марка СКЭПТ	Содержание			Молекулярная масса (ГПХ)		ММР
	этилен, % масс	пропилен, % масс	ЭНБ, % масс	$M_n \cdot 10^5$	$M_w \cdot 10^5$	
Buna 6470	70	25	5	1,7	3,2	1,9
Buna 3950	55	34	11	1,5	2,6	1,9

В зависимости от содержания третьего мономера в составе СКЭПТ изменяется количество двойных углерод-углеродных связей в полимере, с их увеличением возрастает вероятность взаимодействия СКЭПТ

с ДЦПД в процессе его метатезисной полимеризации, что значительно влияет на физико-механические показатели конечного полимера. Для сравнения влияния различного содержания этилиденнорборнена на свойства ПДЦПД были приготовлены по три серии растворов каждого из каучуков с концентрацией 2, 3, 4, 5 % массовых, полученные при анализе полимера данные приведены в табл. 2.

Из приведённых в табл. 2 данных следует, что модификация ПДЦПД синтетическим полибутадиеновым каучуком не приводит к увеличению ударопрочности композиции, в то время как введение в ПДЦПД каждого из испытываемых образцов СКЭПТ приводит к значительному увеличению ударной вязкости по Изоду и относительного удлинения при разрыве по сравнению с немодифицированным полимером.

Также с увеличением концентрации СКЭПТ в рецептуре ПДЦПД отмечается монотонное уменьшение значения таких показателей, как предел текучести при растяжении, прочность при разрыве, модуль упругости при растяжении и модуль упругости при изгибе, где различия от марки используемого каучука незначительны.

Качественное отличие при сравнении двух марок Buna выявлено для таких показателей, как относительное удлинение при разрыве и модуль упругости при растяжении. Относительное удлинение при разрыве для образцов ПДЦПД, модифицированных Buna 3950, в среднем в три раза превышает аналогичный показатель для Buna 6470, модуль упругости при растяжении закономерно ниже в случае Buna 3950.

Мы объясняем эту тенденцию лучшей совместимостью Buna 3950 с матрицей ПДЦПД, которая в свою очередь связана с наличием в его структуре большего количества двойных связей от диенового мономера и, следовательно, большего количества кросс-связей СКЭПТ-ПДЦПД.

6. Выводы

По результатам проведенной работы показано, что ударная вязкость по Изоду ожидаемо увеличивается с ростом концентрации каучука в рецептуре и практически не зависит от содержания третьего мономера в СКЭПТ. Относительное удлинение при разрыве

увеличивается с увеличением содержания ЭНБ в структуре СКЭПТ, что можно объяснить увеличением количества кросс-сшивок каучук-ПДЦПД в структуре композиции.

В отличие от СКЭПТ, СКД-НД не улучшает ударопрочностных характеристик композиции на основе ПДЦПД.

Литература

1. Патент 9.960.030 ВОЙС, МПК C08G 61/08. Polyolefin compositions having variable toughness and/or hardness [Текст] / Giardello Michael, Lasch, Jonathan, Cruce Christopher, Macleod Jessie (США). – 60/085,981; заявл. 19.05.1998; опубл. 25.11.1999. - 8 с.
2. Патент 2168518 Российская Федерация, МПК C08F32/00. Состав, способный к полимеризации [Текст] / Хафнер Андреас, Ван дер Шааф Пауль Адриаан, Мюлебах Андреас (СН). – 97112372/04; заявл. 11.12.1995; опубл. 20.07.1999, Бюл. № 7. – 6 с.
3. Патент 44368581 США, МПК C08F2/04. Plasticized polydicyclopentadiene and a method for making the same [Текст] / Klosiewicz Daniel W (США). – 19820378449; заявл. 14.05.1982; опубл. 13.03.1984. - 7 с.
4. Ефимов, В. А. Исследование свойств полициклопентадиена различной степени сшивания [Текст] / В. А. Ефимов, А. И.Кораблев, М. Е. Соловьев, Б. С.Туров // Каучук и Резина. – 2004. - № 1. - С. 7-9.
5. Sheng, X. The influence of cross-linking agents on ring-opening metathesis polymerized thermosets [Текст] / X. Sheng, M. R. Kessler, and J. K. Lee // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2007. Vol. - 1. 89. - No 2. - P. 459–464.
6. Патент 4657981 США, МПК C08G61/08. Dicyclopentadiene polymer containing elastomer [Текст] / Klosiewicz Daniel W (США). – 19860837107; заявл. 07.03.1986; опубл. 14.04.1987. - 5 с.
7. Патент 4520181 США, МПК C08F2/00. Method for making a dicyclopentadiene thermoset polymer containig elastomer [Текст] / Klosiewicz Daniel W (США). – 19830472684; заявл. 07.03.1983; опубл. 28.05.1985. - 5 с.
8. Yang, Y.S. Curing study of dicyclopentadiene resin and effect of elastomer on its polymer network [Текст] / Y.S.Yang, E. Lafontaine, B. Mortaigne // Polymer. – 1997. - Vol. 38. - No. 5. - P. 1121-1130.
9. Богомолова, М.Н. Модификация ударной вязкости полидициклопентадиена, полученного с применением рутениевого катализатора метатезиса [Текст] / М.Н. Богомолова, Р.В. Аширов, Р.В. Якимов, Н.М. Щеглова, В.К. Чайковский // 1-ая Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии. – Томск 2011. С. 236-237.
10. Богомолова, М. Н. Применение деструктата синтетического бутадиенового каучука в синтезе полидициклопентадиена [Текст] / М. Н. Богомолова, Д. И. Земляков, Н.И. Сидоренко, Р.В. Аширов, Д.А. Русаков, В.К. Чайковский // Каучук и Резина. – 2012. - № 3. - С 6-8.
11. Патент 2436801 Российская Федерация, МПК C08F4/80. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена (варианты) и способ получения полидициклопентадиена (варианты) [Текст] / Колесник В. Д. Аширов Р. В., Щеглова Н. М., Якимов Р. В., Киселева Н. В., Богомолова М. Н. (Российская Федерация). – 2010121639/04; заявл. 27.05.2010; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 10. – 4 с.