

В. Т. Нгуен, Д. А. Русаков, А. А. Ляпков,
О. В. Стоянов

АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ключевые слова: дидциклопентадиен, композиционные материалы, метатезисная полимеризация, физико-механические испытания.

В данной работе рассматриваются композиционные материалы на основе полидидциклопентадиена в качестве связующего и стеклянных волокон в качестве армирующего материала. Исследуемые образцы получают в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла на катализаторах Ховейды-Груббса 2-ого поколения. Показано, что армированные композиционные материалы на основе полидидциклопентадиена обладают химической стойкостью последнего и имеют более высокие физико-механические показатели.

Keywords: dicyclopentadiene, composite materials, metathesis polymerization, physical and mechanical tests.

In this paper, we consider composite materials based on polydicyclopentadiene as a binder and glass fibers as a reinforcing material. The test samples are obtained by metathesis ring-opening polymerization in the Hoveyda-Grubbs catalysts second generation. It is shown that reinforced composite materials based on polydicyclopentadiene have chemical resistance of the latter and have higher physical and mechanical properties.

Введение

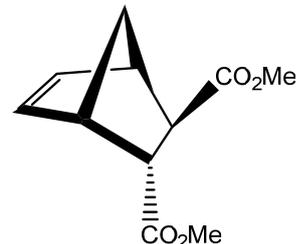
Полидидциклопентадиен – пространственно-сшитый термореактивный полимер с высокими эксплуатационными характеристиками. Получение полимерных композиционных материалов на основе полидидциклопентадиена (ПДЦПД) за счет пропитки армирующих добавок мономером, с последующей метатезисной полимеризации с раскрытием цикла – один из путей повышения прочности полимеров из ПДЦПД. Общий механизм метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP) состоит в актах последовательного присоединения циклических диенов по металлокарбеновой связи катализатора. При этом новый олефин, который образуется, остается прилепленным к катализатору как часть растущей полимерной цепи [1,2].

Метатезисная полимеризация дидциклопентадиена (ДЦПД) происходит не только по норбоненовому кольцу, но и по циклопентеновому. В результате получается сшитый полимер – полидидциклопентадиен, обладающий высокой прочностью и стойкостью к химическому и термическому воздействию [3,4].

В настоящее время бурно развиваются различные способы создания полимерных композитов на основе ПДЦПД. Сами по себе армированные пластики хорошо зарекомендовали себя в различных отраслях машиностроения, строительстве, авиационной промышленности. К достоинствам армированных пластиков относят – высокую прочность при малой плотности, устойчивость к агрессивным средам, возможность изготовления крупногабаритных изделий сложной формы, низкие затраты на организацию производства и возможность ремонтных работ без специального оборудования. Наибольшее распространение получили полимерные композиты с арматурой из текстильных материалов на основе стекловолокна или полиэфирных волокон. [5]

Большинство перспектив связано с получением композитов из ПДЦПД модифицированного армирующими стекло- и полиэфирными волокнами. Получаемый композит обладает уникальными свойствами: высокая прочность на изгиб и разрыв, термостойкость, негорючесть, низкая гигроскопичность, стойкость к химическому воздействию.

Для усиления адгезии между ДЦПД и стеклотканью используется полярный мономер – эндо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнен [3]:



Предположительно, более полярная часть молекулы, состоящая из карбометокси-групп, имеет лучшую адгезию к армирующей основе, а норбоненовое кольцо может вступать в реакцию ROMP-полимеризации совместно с ДЦПД.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения композитов на основе ПДЦПД, армированных стекло- и полиэфирной тканью, используя метод вакуумной инфузии. После получения, композиты на основе полидидциклопентадиена подвергаются физико-механическим испытаниям.

Экспериментальная часть

Для изготовления композитов на основе ДЦПД мы применяется метод вакуумной инфузии. Вакуумная инфузия – процесс, при котором в специальном мешке или ограниченном пленкой пространстве, создается разрежение в рабочей полости формы и за счет разницы в давлении происходит всасывание мономера и пропитка армирующих материалов, предварительно помещенных в рабочий объем (рис. 1).

Процесс изготовления изделия происходит в несколько стадий:

- Подготовка матрицы. В качестве матрицы используется алюминиевая плита со сквозными каналами для циркуляции термоносителя. Плита подключается к термостату, таким образом происходит нагревание матрицы. Так же этот этап включает очистку матрицы и нанесение разделительного состава.
- Закладка армирующих материалов в матрицу. В данной работе используются полиэфирная ткань, стеклоткань и рубленное стеклянное волокно.
- Укладка герметизирующего материала и жертвенной ткани. В качестве герметизирующего материала используется «Герметекс Ж».
- Установка сетки для распределения ДЦПД. Сетка используется для лучшей транспортировки и пропитки мономером армирующего материала.
- Вакуумный мешок. Формируется путем прикрепления полимерной пленки по периметру формы помощи клейкого жгута.
- Формирование каналов литника. Вакуумные порты изготовлены из химически стойкой пластмассы и закрепляются на вакуумном мешке. Для лучшей герметичности их промазывают герметиком. К портам подключаются впускной и выпускной шланги.
- Подготовка смолы. Предварительно нагретый до 40°C (температура плавления 35-40°C) смешивание с растворенном в толуоле катализатором.
- Инфузия смолы. Вакуумный насос (мембранный насос KNF N810.3 FT.18), подключенный к одному из вакуумных портов, создает разрежение в объеме мешка. Через второй порт происходит всасывание смеси мономера с катализатором, после чего происходит нагрев алюминиевой матрицы до температуры 90°C. Время полимеризации составляет около 30 минут.
- После успешного завершения полимеризации происходит удаление вакуумной пленки, вспомогательных слоев и расформовка готового изделия.[6]

На рис. 1 показана установка вакуумной инфузии, включающая в себя алюминиевую плиту 1, разделительный слой 2, армирующий материал 3, сетку для распределения ДЦПД 4, вакуумные порты 5, систему подачи теплоносителя 6, канал подачи мономера – ДЦПД 7, вакуумный ресивер 8, вакуумметр 9, вакуумный мешок 10 и клейкий герметизирующий жгут 11.

Для определения физико-механических свойств полученных композиционных материалов использовали универсальную испытательную машину GOTECH AI-7000M. Проводили испытания на растяжение (ISO 527) и изгиб (ISO 178). Для определения ударной прочности образцов с надрезом по Изоду использовалась испытательная машина GOTECH GT-7045 NMH (стандарт ASTM D256). Образцы для испытаний вырезали из пластины с помощью трехкоординатного фрезерного станка Roland EGX-350.

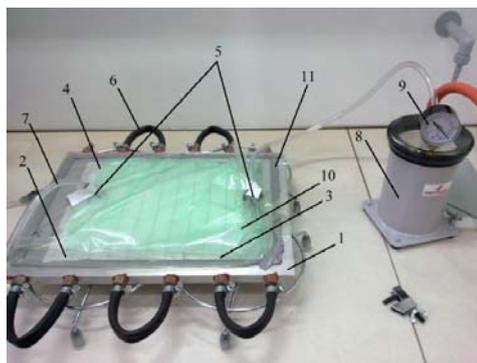
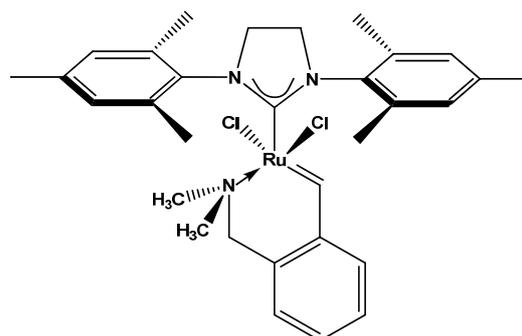


Рис. 1 – Установка вакуумной инфузии для получения армированного ПДЦПД

Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов в качестве армирующего материала использовали стеклоткань и рубленый стекломат, а в качестве связующего брали смесь мономеров, состоящую из 25 % эндо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена и 75 % дициклопентадиена. Мономеры смешивали с раствором катализатора в толуоле такой концентрации, чтобы конечное отношение катализатор: мономер по массе составляло 1:10000. Использовали катализатор Ховейды-Граббса второго поколения – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)-дихлоро-(орто-N,N-диметил-аминометил-фенилметил)-рутений [7]:



Температуру рабочей поверхности пластины поддерживали ~90°C, общее время процесса – 1,5 часа.

Во второй серии экспериментов в качестве армирующего материала использовалась полиэфирная ткань. В данном эксперименте в качестве мономера использовался дициклопентадиен без каких либо добавок. Мономер смешивали с раствором катализатора в толуоле в соотношении 1:10000. Эксперимент проводился в аналогичных условиях, что и при проведении первой серии опытов.

В табл. 1 приведены физико-механические характеристики полимерной матрицы, используемой для получения армированных пластиков.

В результате опытов были получены жесткие образцы в виде пластин. Внешне пластины не имеют серьезных дефектов, есть лишь небольшие участки непропитанной ткани у края пластин. Размер каждой пластины 23x25 см. Полученные пластины были подвергнуты механической обработке на фрезервальном станке Roland EGX-350 для получения образцов для проведения физико-

механических испытаний. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Физико-механических показателей образцов ПДЦПД полученных в лаборатории термореактивных полимеров ТПУ с использованием рутениевого катализатора и коммерческих образцов производства «Telene»

Показатель	Образцы ПДЦПД, полученные в при варьировании условий полимеризации	Образцы ПДЦПД полученные при добавлении в массу мономера бутилового каучука	Стандартные образцы ПДПД марки «Telene»
Ударная вязкость по Изоду с/н при 23°C, кДж/м ²	5÷9	30÷45	22÷40
Модуль упругости при изгибе, МПа	1720÷2350	1600÷1800	1850÷2010
Статический изгиб, МПа	36	39	45
Модуль упругости при растяжении, МПа	1960	1600	1900

Таблица 2 – Физико-механических показателей армированного ПДЦПД

Показатель	Образцы ПДЦПД, армированные стеклотканью ТС-26П-34(100)	Образцы ПДЦПД армированные рубленым стекломатом (100 гр/м ²)	Образцы ПДЦПД армированные полиэфирной тканью
Ударная вязкость по Изоду с/н при 23°C, кДж/м ²	170	160	97
Модуль упругости при изгибе, ГПа	18	8	4
Статический изгиб, МПа	175	155	55
Модуль упругости при растяжении, ГПа	55	24	28
Максимальная нагрузка при растяжении, МПа	170	66	140

Из полученных данных можно заключить, что использование армирующих агентов в значительной степени влияет на физико-механические показатели ПДЦПД. Результаты показывают возможность получения армированного ПДЦПД методом вакуумной инфузии, что сочетает в себе технологию

вакуумной инфузии и особенно простоту метода с плюсами изделий из ПДЦПД.

Технология вакуумной инфузии и особенности протекания реакции ROMP-полимеризации дициклопентадиена позволяют получить материалы нужной геометрической формы и толщины. Использование смеси дициклопентадиена с эндо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборненом оказывает положительное влияние на адгезию полимерной матрицы к стеклянным волокнам. Использование чистого дициклопентадиена часто приводило к неполной пропитке или расслаиванию материала после полимеризации. Введение 25% эндо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена позволяет предотвратить данный дефект. В случае с полиэфирной тканью проблем с плохой адгезией между матрицей и волокнистой основой не наблюдалось.

Выводы

В результате проведенных работ показана практическая возможность получения армированных изделий из ПДЦПД используя технологию вакуумной инфузии.

Обладая, относительно прочих полимерных матриц, преимуществами в химической стабильности, широком диапазоне эксплуатационных температур и значительной химической стабильностью, армированные материалы на основе полидициклопентадиена могут значительно увеличить область использования композитных материалов. Простота аппаратной реализации метода вакуумной инфузии и возможность придание изделиям необходимой формы открывает широкий спектр возможного использования изделий в промышленности и бизнесе.

Литература

1. T.C. Mauldin, M.R. Kessler. *J Therm. Anal Calorim.*, **96**, 705–713 (2009).
2. J.D. Rule, J.S. Moore. *Macromolecules*, **35**, 7878–7882 (2002).
3. R.V. Ashirov, D.I. Zemlyakov, A.A. Lyapkov, S.A. Kiselev. *Kinetics and Catalysis*, **54**, 4, 469–474 (2013).
4. J.C. Mol. *J. Molecular Catalysis. A: Chemical*, **213**, 39–45 (2004).
5. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. Берлина А.А. СПб., Профессия, 2008. 560 с.
6. А.М. Скурдра, Ф.Я. Булаве. Прочность армированных пластиков. М., Химия, 1981. 216 с.
7. Патент РФ 2409420 (2011).

© **Нгуен Ван Тхань** – магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, nguyenvanthanh2503@gmail.com; **Д. А. Русаков** – мл. научн. сотрудник кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, rusakovda@tpu.ru; **А. А. Ляпков** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, alexdes@tpu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии пластических масс факультета технологии, переработки и сертификации пластмасс и композитов, КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru

© **Nguyen Van Thanh** – undergraduate faculty of technology of organic compounds and polymeric materials of National Research Tomsk Polytechnic University, nguyenvanthanh2503@gmail.com; **D. A. Rusakov** – junior Researcher at the Department of Technology of Organic Substances and polymeric materials of National Research Tomsk Polytechnic University, rusakovda@tpu.ru; **A. A. Lyapkov** – Ph.D. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the National Research Tomsk Polytechnic University, e-mail: alexdes@tpu.ru; **O. V. Stoyanov** – Dr. Sci. Sciences, Professor, Head. Technology Department of the Faculty of plastics technology, processing and certification of plastics and composites, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.