

П. А. Гуревич, М. Н. Богомолова, Д. И. Земляков,
Р. В. Аширов

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛИДЕННОРБОРНЕНА В ТРОЙНОМ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОМ КАУЧУКЕ НА СВОЙСТВА ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ключевые слова: полидициклопентадиен, этилен-пропилен-диеновый каучук, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла.

В данной работе представлены результаты исследования полидициклопентадиена (ПДЦПД), модифицированного этилен-пропилен-диеновым каучуком (СКЭПТ). Показано, что относительное удлинение при разрыве и модуль упругости при растяжении модифицированного ПДЦПД строго зависят от содержания ЭНБ в СКЭПТ. При этом ударная вязкость по Изоду практически не зависит от содержания ЭНБ в СКЭПТ.

Keywords: polydicyclopentadiene, ethylene-propylene-diene rubber, ring-opening metathesis polymerization.

In this work the results of testing of polydicyclopentadiene (PDCPD) modified by ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) are given. The tensile strain at break and the tensile modulus of the modified PDCPD are strongly dependent on the ethylidene norbornene (ENB) content in the EPDM. At the same time the Izod impact strength is practically independent on the ENB content in the modifier.

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 [1-5], которые оказывают влияние на молекулярную структуру, получаемого полимера, тем самым изменяя его конечные свойства [6-8].

Введение в ПДЦПД различных эластомеров 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, изготовление спортивного инвентаря и др.

В первых патентах компании Hercules Inc [9-10], 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 [11] 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 C=C связей, способных вступать в реакцию метатезиса.

Ранее нами было показано, что использование в качестве модификатора ударопрочности тройного этилен-пропилен-диенового сополимера

(СКЭПТ) приводит к значительному увеличению ударной вязкости по Изоду [12] а использование в рецептуре получения ПДЦПД полибутадиенового каучука, напротив, приводит лишь к небольшому увеличению ударной вязкости полимера. [13]. Таким образом, присутствие в литературе противоречивых данных оставляет открытым вопрос о выборе оптимальной структуры эластомера для модификации ударопрочностных характеристик ПДЦПД.

В данной работе представлены результаты сравнения использования двух коммерчески доступных марок СКЭПТ с различным содержанием этилиденноборнена 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 - этиленноборнена (табл 1.)

Таблица 1 - Характеристики СКЭПТ, использованных для модификации ПДЦПД*

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

* По данным испытательно-лабораторного центра ООО «НИИОСТ».

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 деструкции основной полимерной цепочки СКЭПТ не происходит (Рисунок 1).

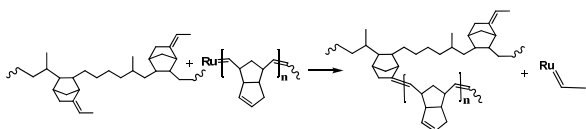


Рис. 1 - Один из возможных механизмов образования сополимера СКЭПТ-полиДЦПД в процессе полимеризации ДЦПД

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 этилиден-норборнена 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 таблице 1.

Таблица 1 - Некоторые физико-механические показатели ПДЦПД, модифицированного каучуками

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

Из приведённых в табл. 1 данных следует, что в целом введение в ПДЦПД каждого из испытуемых 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.

На Рисунке 2 представлены кривые напряжение-деформация для образцов немодифицированного ПДЦПД, ПДЦПД модифицированного 3 и 4 %масс Buna 6470 и ПДЦПД модифицированного 3 и 4 %масс и Buna 3950. Из кривых видно, что как для немодифицированного, так и для модифицированного различными марками СКЭПТ полидициклопентадиена разрушение не является хрупким (кривые не обрываются при достижении предела текучести при растяжении). Так, уже у немодифицированного ПДЦПД имеется вязкая составляющая, соответствующая относительному удлинению при разрыве 6%, которая увеличивается с повышением содержания СКЭПТ в ПДЦПД, а также с повышением содержания диенового мономера в структуре СКЭПТ.

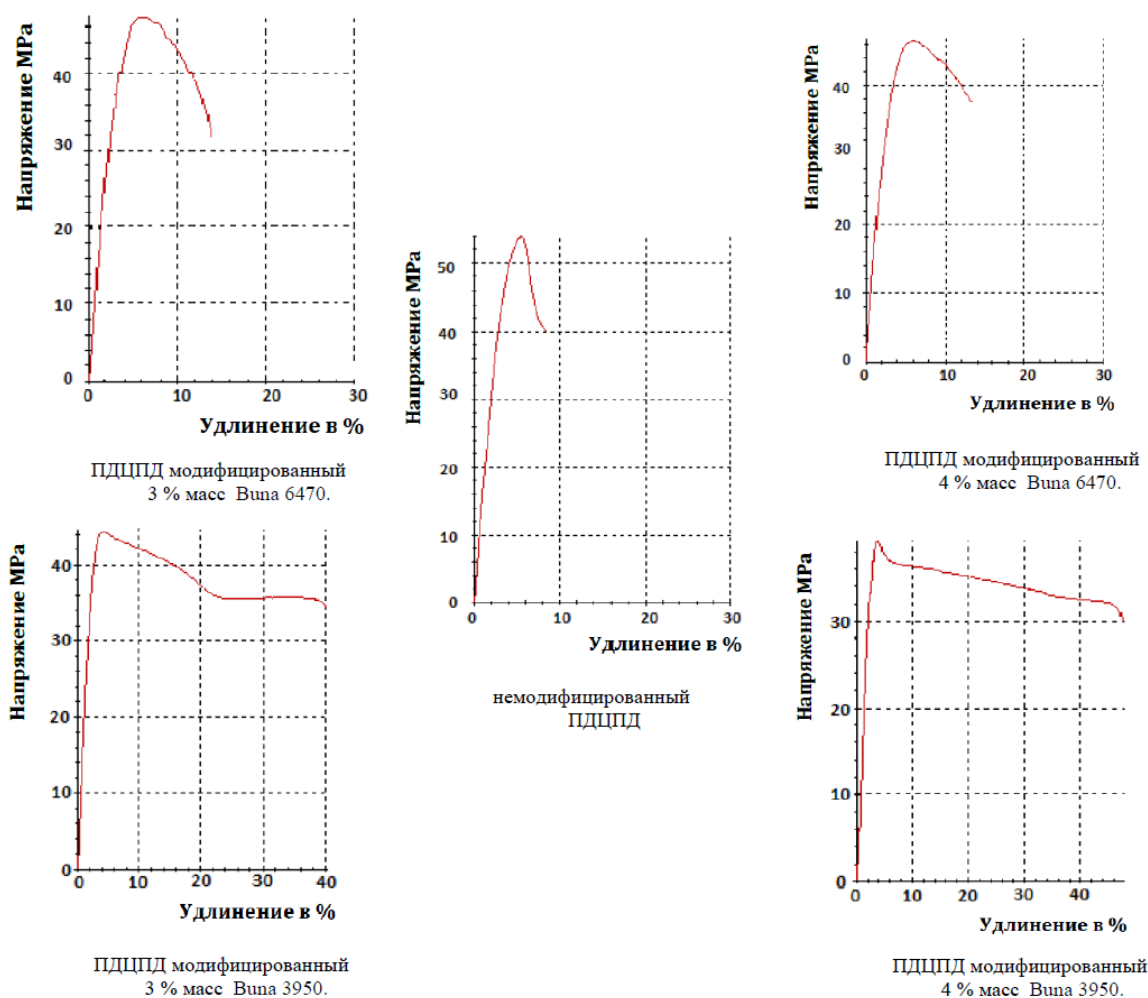


Рис. 2 - Кривые напряжение-деформация: для немодифицированного ПДЦПД и ПДЦПД, модифицированного СКЭПТ марок Buna 6470 и Buna 3950

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. По результатам проведенной работы показано, что ударная вязкость по Изоду ожидаемо увеличивается с ростом концентрации каучука в рецептуре, практически не зависит от марки использованных СКЭПТ.

Экспериментальная часть

Мономерное сырье было получено путем растворения каучуков в ДЦПД при 130°C в течение 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-имидазолидинилиден] дихлоро(2-(N,N-диметиламинометил)бензилиден)рутений [14], 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. По-

лимеризационный 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).

Литература

1. Заявка WO 9.960.030 (1999);
2. Пат. РФ 2168518 (2001);
3. D.S. Breslow, Prog. Polym. Sci. 18 (1993) 1141, P. van Arnum, Chemical Market Reporter, 2 June 2003
4. Пат. США 4436858 (1984);
5. Пат. США 4.400.340 (1983);
6. Ефимов В. А., Кораблев А. И., Соловьев М. Е., Ту-ров Б. С., Каучук и Резина № 1, стр. 7-9, (2004)
7. X. Sheng, M. R. Kessler, J. K. Lee, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89, № 2, pp. 459-464, (2007)

8. Мочалова Е.Н., Гарипов Р.М., Вестник Казанского государственного технологического университета, № 14., Т. 14, стр. 205-210 (2011)
9. Пат. США 4657981 (1987);
10. Пат. США 4520181 (1985);
11. Yeong-Show Yang, Eric Lafontaine, Bruno Mortaigne, Polymer Vol. 38 No. 5, pp. 1121-1130, (1997)
12. Модификация ударной вязкости полидициклопентадиена, полученного с применением рутениевого катализатора метатезиса. 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
13. Богомолова М.Н., Земляков Д. И., Сидоренко Н.И., Аширов Р.В., Русаков Д.А., Чайковский В.К. // Каучук и Резина № 3. С 6-8 (2012)
14. Пат. РФ 2436801 (2011) .

© **П. А. Гуревич** – д-р хим. наук. проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; **М. Н. Богомолова** – асп. каф. органической химии и технологии органического синтеза Национального исследовательского Томского политехнического университета, bmn@niost.ru; **Д. И. Земляков** – асп. той же кафедры, zdi@niost.ru; **Р. В. Аширов** – ст. науч. сотр. той же кафедры, arv@niost.ru.