

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 физико-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 С=С 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 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.)

Таблица 1 - Характеристики СКЭПТ, использованных для модификации ПДЦПД*

Марка СКЭПТ	Содержание	Молекулярная масса (ГПХ)	ММР этилен, % масс	пропилен, % масс	ЭНБ, % масс	Mn*10 ⁵	Mw*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 «НИОСТ». 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 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 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 $\sigma_{рт}$, МПа 55,7 46,7 46,3 46,2 45,8 46,5 44,1 41,8 41,6 Прочность при разрыве $\sigma_{рр}$, МПа 35,1 38 32,8 32,7 33,3 33,3 33,7 31,5 32,9 Относительное удлинение при разрыве $\xi_{рр}$, % 6 9 13 15 16 30 42 45 47 Модуль упругости при растяжении $E_{раст}$, МПа 1790 1300 1320 1393 1463 1145 1160 1270 1350 Модуль упругости при изгибе, $E_{изг}$, МПа 1820 1810 1790 1730 1640 1800 1770 1680 1640 Ударная вязкость по Изоду, кДж/м² 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 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. 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 относительно 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 130оС 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 25оС. 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 20-30оС 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 оС до 180оС, с получением пластин размером 350x350x5мм, выемка из формы проводилась при температуре не выше 80оС. 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).