

Таким образом, можно констатировать, что тройные композиции ЛПЭНП/С/ОУНТ с низким содержанием ОУНТ имеют ПТР, изменяющийся от 4,5 г/10мин до 2,0 г/10мин, что вполне достаточно для их переработки экструзией или литьем под давлением.

#### **Список литературы**

1. R.P. Kusy. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. J. Appl. Phys., 1977, Vol. 48, P. 5301–5305.
2. S.M. Miriyala, Y.S. Kim, L. Liu, J.C. Grunlan. Segregated network of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: Influence of clay on the electrical and mechanical behavior. Marcomol. Chem. Phys., 2008, Vol. 209, P. 2399–2409.
3. Y. Xi, A. Yamanaka, Y. Bin, M. Matsuo. Electrical properties of segregated ultra-high molecular weight polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites. J. Appl. Polym. Sci., 2007, Vol. 105, P. 2868–2876.
4. F. Vahedi, H.R. Shahverdi, M.M. Shokrieh, M. Esmkhani. Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites. New Carbon Mater., 2014, Vol. 29, P. 419–425.
5. G. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli, V. Vittoria. Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: Morphology and Physical Properties. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2007, Vol. 45, P. 597–606.

### **НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Г.С. БОЖЕНКОВА, А.П. САМОЧЕРНОВА, Р.В. АШИРОВ, А.А. ЛЯПКОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [bozhenkova@sibmail.com](mailto:bozhenkova@sibmail.com)

### **NEW CONSTRUCTION POLYMERIC MATERIALS WITH IMPROVED PERFORMANCE**

*G.S. BOZHENKOVA, A.P. SAMOCHERNOVA, R.V. ASHIROV, A.A. LYAPKOV*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [bozhenkova@sibmail.com](mailto:bozhenkova@sibmail.com)

**Annotation.** It was studied the influence of exo, exo-N,N'-ethylene-di(norbornene-2,3-dicarboximide) (exo-C2D) on the physical and mechanical properties of the polymer obtained from a mixture of exo,exo-and endo,endo-dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid. . It was found that exo-C2D can be used as a modifying agent in ROMP and result in an increase of the physical and mechanical properties of the polymer such as tensile modulus and flexural and tensile strength.

**Введение.** В течение последних лет возрастает интерес к метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP-Ring Opening Metathesis Polymerization) производных норборнена, содержащих функциональные группы, с целью получения полимеров с привлекательными эксплуатационными свойствами [1]. Такие полимеры имеют широкую область применения благодаря их высокой прозрачности, химической стойкости и электрическим свойствам [2]. Применение высокоактивных металл-алкилиденовых инициаторов нового поколения открывает новые возможности в реакциях синтеза полимеров [3, 4]. Появление новых катализаторов позволило

расширить спектр применяемых мономеров, вовлечь в ROMP циклоолефины, содержащие в своей структуре спиртовые, альдегидные, сложноэфирные, амидные и многие другие функциональные группы.

Одним из наиболее доступных и широко применяемых в последнее время производных норборнена является диметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (DME). Данный мономер получается по реакции Дильса-Альдера, и представляет собой смесь изомерных веществ. Эндо-изомеры производных норборнена обладают меньшей реакционной способностью, чем экзо-изомеры в реакциях ROM-полимеризации под действием Ru-инициаторов из-за стерических затруднений между растущими полимерными цепями и молекулами мономера [5-7]. Полидиметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (PDME) представляет собой линейный полимер с температурой стеклования в интервале 86–110 °С. Для повышения температурного диапазона использования полимера и его физико-механических свойств в ROM-полимеризации используют сомономеры, имеющие в своей структуре две и более циклоолефиновые группы. В результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла такие сомономеры приводят к образованию сшитых полимеров и, как следствие, к изменению свойств получаемых сополимеров.

Целью настоящей работы явилось исследование зависимости физико-механических свойств полимеров от концентрации би-функционального сомономера. Поскольку полимеры на основе карбоксиимидных производных норборнена показывают хорошие физико-механические свойства и устойчивость к температурным воздействиям, то они были выбраны в качестве би-функциональных сомономеров.

**Экспериментальная часть.** Синтез мономерной смеси (DME) проводили по методике, описанной в работе [8].

В качестве би-функционального сомономера использовали экзо,экзо- N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимид) – (exo-C2D). Методика синтеза сомономера описана в работе [9], Схема синтеза представлена на схеме 1.

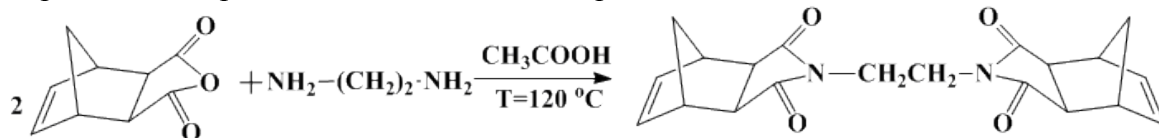


Рисунок 1 – Схема синтеза экзо,экзо-N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимида)

Полимеризацию DME и сополимеризацию его с exo-C2D проводили в массе мономера. Би-функциональный сомономер добавляли в количестве от 1 до 3 мол.%. В качестве инициатора полимеризации использовали Ru-катализатор типа Ховейды-Граббса II [10]. Необходимую навеску сомономера растворяли в 360 г DME при 120 °С, затем смесь охлаждали до 40 °С, добавляли катализатор (массовое соотношение катализатор:мономер=1:17000), перемешивали и заливали в полимеризационную форму. Форму нагревали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1,5 часов. Все сополимеры представляли собой прозрачные, бесцветные, не имеющие запаха пластины размером 190x240x5мм. Образцы для проведения необходимых физико-механических испытаний были подготовлены с помощью фрезерального прибора Roland EGX 350.

Для всех полученных полимеров были изучены физико-механические свойства. Все испытания (модуль упругости при растяжении и изгибе, относительное удлинение и прочность при растяжении) проводили на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M в условиях окружающей среды ( $23 \pm 2$  °C). Скорость тестирования на прочность при изгибе и при растяжении 2 и 5 мм/мин соответственно. Подготовка образцов и испытания на прочность при изгибе и при растяжении проводили согласно ISO178 и ISO527. Ударную вязкость полимеров определяли на маятниковом копре GOTECH GT-7045-НМН в соответствии с методикой ISO 180/1A.

**Обсуждение результатов.** Физико-механические свойства полимеров представлены в таблице 1. Из полученных данных следует, что добавление би-функционального сомономера значительно влияет на физико-механические свойства сополимеров по сравнению с линейным полимером из смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Так, об образовании сетчатой структуры сополимеров при добавлении ехо-С2D свидетельствует значительное уменьшение относительного удлинения при разрыве, а также увеличение нерастворимого остатка после экстракции полимеров, отражающей степень сшивки полимеров. С увеличением концентрации би-функционального сомономера степень сшивки увеличивается, а это в свою очередь влечет за собой увеличение модуля упругости при растяжении и изгибе, а также прочности при разрыве. Ударная вязкость по Изоду, как и ожидалось, с увеличением концентрации ехо-С2D уменьшается, что также подтверждает образование сшитых, менее эластичных сополимеров.

Полученные сополимеры показали хорошие физико-механические свойства и могут использоваться в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении для получения, как крупных деталей экстерьера, так и для внутренней отделки.

Таблица 1 – Физико-механические свойства сополимеров

Образец	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Изоду, КДж/м <sup>2</sup>	Степень сшивки, %
PDME	1717	163	30,1	1784	7,0	0
PDME+1 мол.% ехо-С2D	1936	94	30,5	1784	5,0	93,0
PDME+1,5 мол.% ехо-С2D	1963	84	32,6	2020	4,9	94,2
PDME+2 мол.% ехо-С2D	2086	31	29,8	1942	4,7	95,0
PDME+2,5 мол.% ехо-С2D	2082	24	31,9	1896	4,5	97,9
PDME+3 мол.% ехо-С2D	2107	19	30,6	2143	4,2	95,0

Данные полимерные материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с используемыми в России зарубежными аналогами: не имеют запаха, прозрачные и могут быть окрашены в любой цвет (как поверхностно, так и в массе), более твердые и прочные, стойкие к агрессивным средам и не растворяются в растворителях.

**Выводы.** В результате проведенной работы установили, что экзо,экзо- N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимид) может использоваться в качестве бифункционального сомономера в ROM-полимеризации смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты для получения шитых композиций. Увеличение концентрации экзо-C2D приводит к повышению основных физико-механических свойств полимера, а именно модулей упругости при растяжении и изгибе, а также прочности при разрыве.

#### Список литературы

1. S. Cetinkaya, T. Ozker, R. Bayram. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: Methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides. *Appl. Catalysis A: General*. 393 (2011). P.24-28.
2. A.P. Contreras, A.M. Cerda, M.A. Tlenkopatchev. Synthesis of high-Tg polymers by ring-opening metathesis polymerization of N-cycloalkylnorbornene dicarboximide. *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002). P.1811-1818.
3. S. Cetinkaya, T. Ozker. Homogeneous catalysis in the preparation of new carboximide-based thermoplastic polymers. 382 (2010). P.85-89.
4. B. Allaert, N. Dieltiens, N. Ledoux, C. Vercaemst, P.V.D. Voort, C.V. Stevens, A. Linden, F. Verpoort. Synthesis and activity for ROMP of Bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. *J. Molecular Catalysis A: Chem.* 260 (2006). P.221-226.
5. J.M. Pollino, L.P.Stubbs, M. Weck. Living ROMP of exo-norbornene esters possessing Pd<sup>II</sup> SCS pincer cobplexes or diaminopyridines. *Macromolecules*. 36 (2003). P.2230-2234.
6. R.V. Ashirov, D.I. Zemlyakov, A.A. Lyapkov, S.A. Kiselev. Kinetics of the metathesis polymerization of 5,6-di(methoxycarbonyl) bicyclo[2.2.1]hept-2-enes on an original hoveyda-grubbs II type catalyst. *Kinet. Catal.* 54(4), (2013). P.469-474.
7. R.V. Ashirov, D.I. Zemlyakov, A.A. Lyapkov, S.A. Kiselev, D. Vervacke. The relative reactivity of 2,3-dicarbomethoxy-5-norbornenes in metathesis polymerization using the original N-chelating ruthenium carbene complex. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(8), (2014). P.40130(1-7).
8. П.А. Гуревич, Д.И. Земляков, Г.С. Боженкова, Р.В. Аширов. Влияние этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилата на температуру стеклования полимера на основе диметилловых эфиров экзо- и эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот. // Вестник Казанского технологического университета, 2013, Т. 16, №11. С.155-157.
9. Пат. 6677418 (B2) US, IPC: B29C39/02, C07C67/347, C07C69/753 Process for polymerization of cycloolefins and polymerizable cycloolefins. W.J. Feast, E. Khosravi, T. Leejarkpai: заявитель и патентообладатель—Uvin Durham—№ US 20020019315; Заявл. 09.01.2002; Оpubл. 13.01.2004.
10. Пат. 2436801 RU МПК C08F4/80, B01J31/18, C07F15/00 Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена (варианты) и способ получения полидициклопентадиена (варианты). В.Д. Колесник, Р.В. Аширов,

Н.М. Щеглова и др.: заявитель и патентообладатель—ОАО «СИБУР Холдинг».—№ RU 2010121639/04; Заявл. 27.05.2010; Оpubл. 20.12.2011.

## РАЗРУШЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ Cu ПРИ СВЕРХБЫСТРОМ НАГРЕВЕ

*И.В. ЧЕПКАСОВ*

Хакасский государственный университет, пр. Ленина 90, 655017 Абакан  
E-mail: [ilya\\_chepkasov@mail.ru](mailto:ilya_chepkasov@mail.ru)

## THE DESTRUCTION SYNTHESIZED FROM THE GAS PHASE OF CU NANOPARTICLES UNDER ULTRAFAST HEATING

*I.V. CHEPKASOV*

Khakas State University, Lenina St. 90, 655017 Abakan, Russia  
E-mail: [ilya\\_chepkasov@mail.ru](mailto:ilya_chepkasov@mail.ru)

*Annotation.* Molecular dynamics method using the tight-binding potential to carry out simulation of ultrafast heating of the synthesized particles from the gas phase to a temperature  $T = 600$  K and  $T = 900$  K, at which the particles were kept about 10 ns. As a result of the simulation revealed that the method of ultrafast heating the particles to high temperatures virtually eliminates the possibility of a clusters of defective education, but as a result of the heat treatment, the some of investigated particles can disconnect (burst) into smaller clusters.

Возросший в последнее время интерес к разработке новых и совершенствованию уже имеющихся методик получения нанодисперсных материалов связан с тем, что именно этот класс технологических веществ находит все более широкое применение в качестве исходного сырья при производстве самых разнообразных керамических и композиционных соединений, сверхпроводников, носителей информации, фильтров, катализаторов и наноэлектронных устройств. В первую очередь это обусловлено тем, что при переходе от объёмной фазы к состоянию с размером частиц менее 100 нм резко изменяется ряд фундаментальных свойств материала, таких как тепло- и электропроводность, теплоёмкость, химическая активность и многие другие.

Из всего спектра используемых сейчас металлических наночастиц особое место занимают кластеры меди. Данные частицы обладают многими уникальными свойствами и относительно недороги в производстве. По своим электропроводящим свойствам медные частицы нанометрового размера могут конкурировать даже с серебром и использоваться в высокотемпературной электронике в качестве контактов.

В настоящее время существует множество способов получения наночастиц металлов, таких как методы механохимического дробления, плазмохимические методы, некоторые варианты химического, фотохимического, радиационного восстановления и метод конденсации из газовой фазы. Среди всего разнообразия методов получения металлических наночастиц одним из перспективных способов синтеза является метод испарения и конденсации металлов в атмосфере инертного газа. Простая масштабируемость к промышленным нормам и высокая частота материала с необходимыми свойствами (электропроводность, прочность, пластичность), выгодно отличает частицы, синтезированные газофазным способом, от частиц, полученных другими методами, например механическим размолотом.