

Полимеры на основе производных норборнена

Г.С. Боженкова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Р.В. Аширов

Томский политехнический университет

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

Введение

Одним из новых эффективных способов получения полимеров, имеющих функциональные группы, является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP-Ring Opening Metathesis Polymerization). Особый интерес в последнее время представляют полимеры на основе норборнена, имеющие в качестве заместителей в положениях 2, 3 функциональные группы. Такие полимеры обладают отличными диэлектрическими свойствами, механической прочностью, проявляют хорошие адгезионные свойства и могут использоваться для создания различных композиционных материалов [1, 2]. Наличие современных катализаторов типа Ховейды-Граббса позволяют использовать большое многообразие мономеров. Одними из универсальных мономеров являются диметилвые эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, получаемые в виде смеси изомеров эндо- и экзо-форм в соотношении 3 к 2. Полимеризация такого мономера под действием катализатора метатезиса [3] приводит к получению полимера с температурой стеклования 86–90 °С. Столь низкая температура стеклования ограничивает области применения данного полимера, обуславливая его невысокую теплостойкость. Одним из методов улучшения физико-механических свойств полимеров является применение сшивающих агентов, которые приводят к образованию сетчатой структуры полимера [4].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации сшивающего агента на степень сшивки и температуру стеклования полимеров на основе смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Используемая в качестве мономерного сырья смесь диметилвых эфиров экзо,экзо- и эндо,эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот была получена путем взаимодействия диметилвого эфира малеиновой кислоты и дициклопентадиена при 160 °С [5].

В качестве сшивающего агента в работе использовали экзо,экзо-N,N'-гексилди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) (экзо-C6D). Синтез проводили по методике, описанной в патенте [4].

Полимеризацию проводили при концентрациях сшивающего агента 0, 2, 4, 6, 8 и 10 % мас. Необходимую навеску экзо-С6D растворяли в мономерной смеси при температуре 110–120 °С, затем реакцию массу охлаждали до $T+35-40$ °С и добавляли 2,5 % раствор катализатора в толуоле (массовое соотношение катализатор/мономер = 1/15000). После добавления катализатора образцы помещали в масляную баню и в течение 30 минут выдерживали при 60 °С, затем нагревали до 140 °С и выдерживали еще 30 минут.

Результаты и их обсуждение

Образцы полученных модифицированных сополимеров, также как и полимер, синтезированный из исходной смеси мономеров представляли собой твердые прозрачные материалы без запаха.

Для подтверждения образования сшитой структуры полимера был проведен эксперимент по определению степени сшивки [6]. Полимер, полученный без добавок сшивающего агента, полностью растворяется в хлороформе, так как имеет линейную структуру. Образцы полимеров с добавками сшивающего агента содержат более 85 % нерастворимой части. Ожидаемо оказалось, что с увеличением концентрации сшивающего агента от 2 до 10 % мас. степень сшивки увеличивается.

Дополнительным подтверждением образования сшитых полимеров являются ИК спектры нерастворившейся фракции полимеров (рис. 1). Характеристическая линия спектра, соответствующая колебанию карбонильной связи амидной группы экзо-С6D в области 1680 см^{-1} , свидетельствует о наличии в сшитой полимерной структуре самого сшивающего агента, не извлекающегося при растворении полимера в хлороформе. Интенсивность линии растет с увеличением начальной концентрации сшивающего агента в реакционной массе.

Температура стеклования полимеров растет с увеличением концентрации сшивающего агента от 86 °С (PDME) и достигает максимума при введении 10 % мас. экзо-С6D 128 °С.

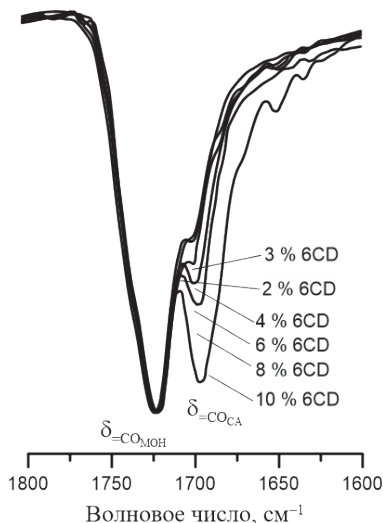


Рис. 1. ИК-спектры полимеров

Список литературы

1. Пат. 7037993 США (2005).
2. Mulpuri S.V., Shin J., Shin B., Greiner A. // Polymer, 2011.– Vol.52.– P.4377–4386.
3. Пат. 2436801 РФ (2011).
4. Пат. 6677418 США (2004).
5. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
6. Shenghui H. Synthesis and Characterisation of Degradable Thermosetting Materials. Durham: Durham University, 2012.– 74 p.

Влияние борной кислоты на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов

П.Б. Бухарева, Т.В. Мельникова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, polinochka.love@sibmail.com

Пожары, обусловленные горением полимерных материалов, приводят к загрязнению окружающей среды продуктами горения и наносят большой ущерб народному хозяйству. При горении эпоксидных полимеров в результате термического разложения образуются такие токсичные газообразные продукты как монооксид углерода CO, диоксид углерода CO₂, формальдегид, вода, метан, этилен, пропилен и др. [1]. Уменьшение воспламеняемости и горючести полимеров является актуальной проблемой, одним из направлений решения которой является введение в полимеры замедлителей горения – антипиренов. Использование галогенсодержащих антипиренов (соединений брома и хлора) может привести к образованию особо опасных и стойких токсикантов, например, фосгена, цианистых соединений, диоксинов, обладающих канцерогенным действием [2]. Поэтому современные исследования направлены на поиск и разработку экологически безопасных антипиренов.

Целью настоящей работы является исследование влияния борной кислоты, используемой в качестве наполнителя для снижения горючести, на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов.

Для получения эпоксидных полимеров использовали эпоксидную смолу ЭД-20, полиэтилполиамин (ПЭПА) в качестве отвердителя и высокодисперсный порошок борной кислоты в качестве наполнителя с