

Недостатками ПФС являются низкая эластичность и ударопрочность. Эти особенности материала не позволяют ему менять пространственную конфигурацию.

Данный недостаток можно устранить путем введения в полифениленсульфид полимерных модификаторов таких, как полиолефины, модифицированные различными функциональными группами.

В работе проведено исследование влияния полимерного модификатора на свойства ПФС. Подготовка композиций на основе полифениленсульфида и полимерного модификатора в количестве от 10 до 30% готовили на лабораторном двухшнековом экструдере Process11 ф. Thermo (Германия).

Получена зависимость вязкости и степени кристалличности от содержания полимерного модификатора.

Определена степень кристалличности композиции на основе ПФС.

При первом цикле «плавление-кристаллизация» происходит снижение степени кристалличности на 35%.

Применение в композиции на основе ПФС полимерного модификатора приводит к сдвигу пика плавления в область более низких температур. При резком охлаждении стренги расплава ПФС на термограмме ДСК появляется пик холодной кристаллизации в области 125–130 °С. При повторном нагревании пик исчезает. При первом нагреве немодифицированного ПФС пик холодной кристаллизации не появляется.

При увеличении содержания полимерного модификатора происходит изменение физико-механических свойств ПФС. Добавление полимерного модификатора не влияет на показатель прочности при растяжении полифениленсульфида. Однако увеличивается деформируемость: относительное удлинение при разрыве возрастает до 60% для композиции ПФС с добавлением 25% полимерного модификатора. Модуль упругости падает при увеличении содержания полимерного модификатора от 10 до 25% с 3000 до 2100 МПа. Растет ударная вязкость от 2,6 кДж/м² для чистого ПФС до 19 кДж/м² для композиции с содержанием полимерного модификатора в количестве 25%.

Изучено влияние изменения температуры на физико-механические характеристики композиций на основе ПФС. Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры имеет экстремальный характер с максимумом при T=200 °С. При данной температуре относительное удлинение составляет почти 240%, что на 210% выше, чем при комнатной температуре. Однако при дальнейшем увеличении температуры удлинение резко падает.

Проведенные исследования показали, что добавление полимерного модификатора значительно улучшает технологические свойства композиций на основе ПФС, повышает эластичность материала, понижает модуль упругости и жесткость, значительно уменьшается хрупкость материала – повышается ударопрочность.

РЕОКИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ НОРБОРНЕН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НОРБОРНЕНДИКАРБОКСИИМИДОВ

О.О. Брагина

Научный руководитель – младший научный сотрудник Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belovo199696@mail.ru*

В связи с интенсивным развитием катализаторов метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) на основе рутения, стало возможным реализовать синтез многих новых полимеров [1]. Одними из привлекательных мономеров для получения полимеров методом ROMP являются диметилвые эфиры норборнен-дикарбонной кислоты (ДМЭ). Добавление в ДМЭ небольших количеств норборнендикар-

боксиимидов приводит к получению шитых полимеров с высокими прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве конструкционных пластиков. Кинетические данные процесса полимеризации и последующее изменение вязкости системы являются важными параметрами при получении полимеров реакционным литьем под давлением (RIM) и литьевым прессованием полимеров

(RTM) [2]. Область исследований, называемая реокинетикой, направлена на оценку влияния условий эксперимента (температуры реакции, концентрации катализатора, скорости сдвига) на реакцию полимеризации, а также на моделирование и прогнозирование изменения вязкости во времени путем контроля деформации и потока (реологии) изучаемого материала [3].

Диметилвые эфиры норборнен-дикарбоновой кислоты синтезируются по реакции Дильса-Альдера в двух изомерных формах [4], экзо- и эндо-ДМЭ (рисунок 1).

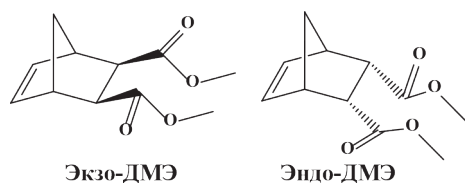


Рис. 1. Изомерные формы ДМЭ

Кинетика полимеризации этих изомеров была изучена ранее и описана в работах [5, 6]. Экспериментальные значения наблюдаемой константы скорости полимеризации для экзо-ДМЭ составила $1,319 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а для эндо-ДМЭ – $0,108 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Проведенные исследования показали, что полимеризация эндо-ДМЭ протекает значительно медленнее, чем экзо-изомера. Лимитирующей стадией процесса полимеризации является стадия инициирования [7]. В работе

[8] изучали кинетику сополимеризации изомеров ДМЭ и показали, что изомеры образуют статистический сополимер, причем экзо-ДМЭ является более активным мономером. Значения констант сополимеризации этих двух изомеров равны $5,6 \pm 0,1$ для экзо- и $0,53 \pm 0,04$ для эндо-ДМЭ.

В данной работе изучали процесс сополимеризации смеси экзо- и эндо-ДМЭ с экзо,экзо-N,N'-бутилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимидом) (exo-C4D). Сономер exo-C4D добавляли от 0,5 до 2,5 мол.%. Сополимеризацию проводили в растворе толуола. Массовая доля мономера в толуоле составляла 15 мас.%. Для определения кинетических параметров процесс проводили при различных температурах и концентрации катализатора. Сравнение кинетических параметров сополимеризации ДМЭ с exo-C4D показало, что с повышением температуры процесса наблюдаемые константы скорости сополимеризации увеличиваются. Энергия активации, также как и константа скорости, является эффективной и отражает все реакции, протекающие в процессе полимеризации. При добавлении exo-C4D происходит замедление скорости сополимеризации смеси диметилвых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты, что связано с диффузионными ограничениями при образовании сшитых высокомолекулярных полимеров.

Список литературы

1. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996.– Vol.118(1).– P.100–110.
2. Kessler M.R., Larin G. E., Bernklau N. // *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 2006.– Vol.85(1).– P.7–12.
3. Cioffi M., Ganzeveld K.J., Hoffmann A.C., Janssen L.P.B.M. // *Polym. Eng. Sci.*, 2002.– Vol.42.– P.595–602.
4. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
5. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., et al. // *Kinetics and Catalysis*, 2013.– Vol.54.– №4.– P.494–499.
6. Kiselev S.A., Lenev D.A., Lyapkov A.A., et al. // *RSC Advances*, 2016.– Vol.6.– №7.– P.5177–5183.
7. Боженкова Г.С. Дисс. ...канд.хим.наук. Казань: Национальный исследовательский Казанский технологический университет, 2016.– 125с.
8. Ashirov R.V., Zemlyakov D., Lyapkov A.A., et al. // *J. Applied Polymer science*, 2014.– Vol.131.– №8.– P.1–7.