

**ВЛИЯНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ
НА НАБУХАНИЕ ИХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ**

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель - профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дициклопентадиен (ДЦПД) является одним из побочных продуктов при производстве этилена и пропилена [2]. Полимерные продукты на основе полидициклопентадиена (ПДЦПД) обладают лучшими физико-механическими характеристиками, высокой термостабильностью, высокой стойкостью в условиях агрессивной среды [7]. ПДЦПД в настоящее время применяется для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др. [3]. Однако высокая горючесть ограничивает его применения в многих областях промышленности. Поэтому для повышения огнестойкости ПДЦПД необходимо добавлять антипирены, которые, однако, могут влиять и на другие свойства полученных полимерных композиций. В данной работе в качестве антипиренов использовали хлорорганические соединения ряда хлорпарафинов: поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) и хлорированный парафин марки ХП-66Т.

Целью работы является исследование влияния хлорорганических антипиренов на степень набухания композиций на основе ПДЦПД.

Методика эксперимента. Очистку ДЦПД проводили в роторном испарителе ВУСНІ R-215 нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при 103 °С в течение 4 часов. Затем для удаления низкокипящих примесей проводили предварительную отгонку при давлении 50 мВаг при 95 °С, после чего поднимали температуру до 100 °С и отгоняли чистый мономер.

К чистому дициклопентадиену добавляли 0,4 % антиоксидантов (Ирганокс 1010 + Иргарфос 168 в соотношении 1 : 1 мас.). Затем антипирен, растворенный в минимальном количестве растворителя, вносили в мономер и перемешивали с помощью роторного диспергатора при скорости вращения 14 000 об/мин в течение 5 минут. Растворитель удаляли при температуре 60 °С при давлении 110 мВаг в роторном испарителе ВУСНІ R-215. В полученную смесь добавляли катализатор Граббса с концентрацией 0,010 % от массы мономера, перемешивали, заливали и выдерживали в металлической форме при температуре 80 °С в течение 30 минут. Затем температуру поднимали до 180 °С со скоростью 4 °С/мин, выдерживали при данной температуре в течение 60 мин и охлаждали до температуры 20-25 °С.

Образцы для проведения испытаний вырезали с помощью фрезероального станка Roland EGX 350 (Япония); размеры 20x30x5 мм, масса приблизительно равна 3 г. Исследование набухания ПДЦПД и его композиций с 10 % и 18 % хлорсодержащих антипиренов было проведено в ксилоле при комнатной температуре (25 °С) по ГОСТ 12020-2018. Выбор концентраций парафинов связан с оптимальной и максимальной концентрацией хлорпарафинов в ранее проведенных исследованиях.

Степень набухания определяется по формуле:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} 100\% \quad (1)$$

где m - масса набухшего образца; m_0 - масса исходного образца.

На рис. 1 представлено влияние концентрации хлорсодержащих антипиренов на степень набухания композиции ПДЦПД.

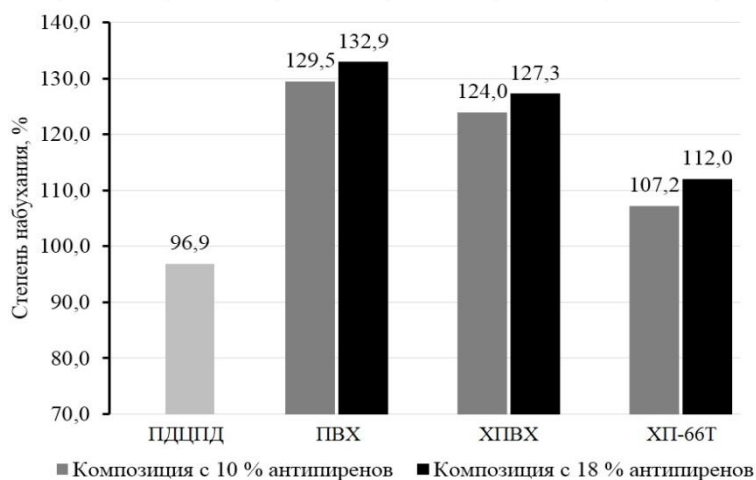


Рис. 1 Влияния вида и концентрации хлорорганических антипиренов на степень набухания ПДЦПД в ксилоле

Из приведенных результатов видно, что при добавлении антипиренов степень набухания ПДЦПД увеличивается от 10 до 36 %. Увеличение содержания хлорпарафинов в композиции приводит к возрастанию степени набухания. Так, при увеличении концентрации ПВХ от 10 до 18 % степень набухания композиции повышается на 3,4 % (с 129,5 % до 132,9 %). Повышение степени набухания композиций с ХПВХ и ХП-66Т составляет соответственно 3,3 и 4,8 %.

Известно, что на степень набухания сшитых полимеров оказывает влияние частота сетки. При меньшем количестве поперечных связей степень набухания полимеров больше благодаря большей подвижности цепей [1, 6]. Поэтому увеличение степени набухания ПДЦПД при добавлении хлорсодержащих антипиренов, вероятно, связано со снижением количества поперечных связей. Снижение степени сшивки ПДЦПД, вероятно, объясняется затруднением процесса сшивания полимера при высокой концентрации хлорорганических антипиренов. При этом на степень набухания оказывает влияние молекулярной массы антипиренов. Так, высокомолекулярные хлорпарафины (ПВХ, ХПВХ) сильнее повышают степень набухания ПДЦПД по сравнению с низкомолекулярным соединением (ХП-66Т).

Необходимо отметить, что реакция сшивания ПДЦПД главным образом протекает путем размыкания циклопентенового кольца [8]. В присутствии хлорсодержащих антипиренов полимеризации ДЦПД происходит одновременно с отщеплением хлористого водорода из антипиренов [4, 5]. Возможно, при полимеризации ДЦПД протекает реакция присоединения хлористого водорода к двойной связи циклопентенового кольца. На рис. 2 представлена схема возможной реакции присоединения хлористого водорода к ПДЦПД.

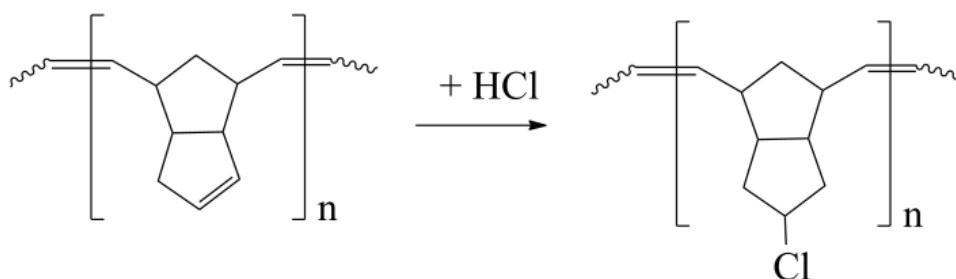


Рис. 2 Возможная реакция присоединения хлористого водорода к ПДЦПД

В результате количество двойных связей в циклопентеновых фрагментах ПДЦПД уменьшается. Это приводит к снижению степени сшивания ПДЦПД и является причиной увеличения его степени набухания.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- 1) Увеличение степени набухания ПДЦПД при добавлении хлорсодержащих антипиренов связано со снижением количества поперечных связей;
- 2) Уменьшение количества поперечных связей ПДЦПД объясняется следующими причинами. Во-первых, затрудняется процесс сшивания полимера при высокой концентрации хлорорганических антипиренов из-за стерических препятствий. Во-вторых, ввиду вероятного протекания реакции присоединения хлористого водорода к двойной связи циклопентенового кольца.

Литература

1. Архангельский Л.К., Матерова Е.А., Кисельгоф Г.В. Изучение ионообменного равновесия. Обмен ионов на сульфокатионитах с разным содержанием дивинилбензола // Вестник ЛГУ. Сер. хим. 1965. № 16. С. 74—82.
2. Варшава Е.М., Козодой Л.В., Костюченко В.М., Долуханов Р.Ц. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 3. С. 7—9.
3. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении. Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22-24.
4. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. Низкотемпературный синтез sp²-углеродных структур с использованием полихлорвиниленов - реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 54—61.
5. Шоранова Л.О., Леднев О.Б. и др. Процессы горения полимеров в конденсированной фазе // Тезисы докл. II Международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию МГТУ (Майкоп 14-17 мая 2013 г.). Майкоп: ИП Магарин О.Г., 2013. С. 273-277.
6. Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxmann M.H. Studies on Ion-exchange Resins. V. Water Vapor Sorption // J. Coll. Sci. 1952. Vol. 7. P. 511—533.
7. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, – NewYork. 2005. – 142 pp.
8. Tyler J.C., Tong Li, Alexander W.H.S., Jeremy E.W. Structure of the thermally induced cross-link in C-linked methyl ester-functionalized polydicyclopentadiene (fPDCPD) // Macromolecules. 2018. Vol. 51. P. 2038–2047.