

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
С ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫМ КАУЧУКОМ СКЭПТ-30**

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 [1]. Из ДЦПД получается термореактивный полимер с высокой механической прочностью, малой плотностью, высокой термостабильностью, стойкостью к химическим реагентам [4]. В последние годы полидициклопентадиен (ПДЦПД) используется для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др. [2]. Свойства ПДЦПД можно модифицировать с добавлением различных синтетических каучуков [6]. В том числе этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ) являются подходящим модификатором для ПДЦПД так как они могут участвовать в сополимеризации с ДЦПД по метатезисному механизму [9].

Целью данной работы является исследование влияния этиленпропилендиенового каучука марки СКЭПТ-30 на термические характеристики ПДЦПД.

Методика эксперимента. С помощью роторного испарителя ВУСНІ R-215 проводили очистку ДЦПД нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при температуре 103 оС в течение 4 часов. Затем удаляли низкокипящие примеси при давлении 50 мбар при температуре 95 оС, после чего поднимали температуру до 100 оС для получения чистого ДЦПД.

К чистому ДЦПД добавляли 0,4 % смеси антиоксидантов Ирганокс 1010 и Иргарфос 168 в массовом соотношении 1:1. Затем СКЭПТ-30, растворенный в минимальном количестве ацетона, вносили в мономер и перемешивали с помощью роторного диспергатора при скорости вращения 14 000 об/мин в течение 5 минут. Ацетон удаляли в роторном испарителе ВУСНІ R-215 при температуре 60 оС при давлении 110 мбар. В полученную смесь добавляли катализатор Граббса [7] с концентрацией 0,010 % от массы мономера, перемешивали, заливали и выдерживали в металлической форме при температуре 80 оС в течение 30 минут. Затем температуру поднимали до 180 оС со скоростью 4 °С/мин, выдерживали при данной температуре в течение 60 мин и охлаждали до температуры 20-25 оС.

В работе термическое разложение образцов проводили в воздухе с помощью термоанализатора SDT Q600. Скорость подачи воздуха 100 см³/мин. Скорость подъема температуры 5 оС/мин.

На рисунке представлены термограммы для чистого ПДЦПД и его композиции с 2 % СКЭПТ-30.

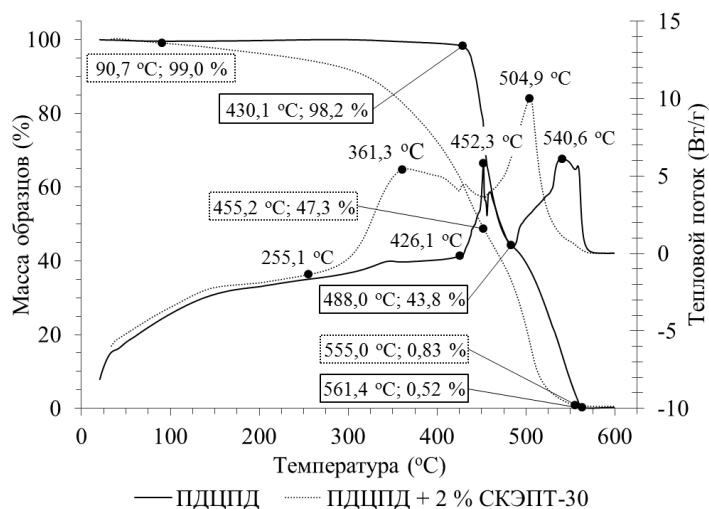


Рис. Термограммы ПДЦПД и композиции ПДЦПД с 2 % СКЭПТ-30

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, потеря массы композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 начинается уже при температуре 90 °С. Эта температура соответствует температуре начала деструкции СКЭПТ [5]. В этом температурном интервале при наличии кислорода воздуха возможно происходит окисление двойных связей макромолекул каучука и ПДЦПД с образованием низкомолекулярных продуктов окисления [3]. Это приводит к потере массы образца, которая также может быть связана с удалением циклопентадиена, образующегося при ретро-реакциях Дильса-Альдера [8].

Тепловые эффекты, фиксируемые при нагревании полимерных композиций представлены в следующей таблице.

Таблица

Тепловые эффекты деструкции ПДЦПД и композиции ПДЦПД с каучуком СКЭПТ-30 (2 %), Дж/г

Композиция	Температурный интервал, °С		
	255-425	425-485	485-561
ПДЦПД	194,9	1421,0	3405,0
ПДЦПД + СКЭПТ-30	3095,0	68,4	3216,2

В области 255-425 оС наблюдается один экзо-пик. Для ПДЦПД этот пик связан с процессом структурирования, так как при этом масса образца практически не изменяется. В этом интервале температур, вероятно, происходит реакция метатезиса между цепями ПДЦПД с образованием межмолекулярных связей. Также видно, что с добавлением СКЭПТ-30 значительно увеличивается значение теплового эффекта в этом интервале температуры (194,9 Дж/г для ПДЦПД по сравнению с 3095,0 Дж/г для композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30). Причина, вероятно, заключается в том, что, с одной стороны, каучук СКЭПТ-30 может вступать в реакцию сополимеризации с ДЦПД, создавая дефекты на уровне молекулярной структуры, а, с другой стороны, образуются надмолекулярные образования, неоднородности в структуре ПДЦПД. В основных полимерных цепях ПДЦПД образуются дефектные звенья, которые могут разлагаться в этом температурном интервале. Увеличение экзотермического эффекта связано как с процессом окисления низкомолекулярных углеводородных фрагментов, образовавшихся при разложении основных цепей ПДЦПД, так и характерным окислением фрагментов полипропилена. Это также подтверждается потерей массы образца композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 в данной области температур (до 40 %).

Экзо-пик, наблюдающийся в области 425-485 оС, соответствует процессу окисления низкомолекулярных углеводородных фрагментов, которые образовались при деструкции основных цепей ПДЦПД. По данным, представленным в таблице, в этом интервале температур тепловой эффект для композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 (68,4 Дж/г) намного меньше, чем тепловой эффект для чистого ПДЦПД (1421,0 Дж/г). Разница объясняется тем, что большинство цепей ПДЦПД композиции, содержащих дефектные звенья, уже подверглись деструкции на предыдущей стадии.

В области температур от 485 до 561 оС наблюдается экзотермический пик, который показывает количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании образцов. Следует отметить, что в этом температурном интервале величина теплового эффекта и потеря массы практически не зависят от состава исследуемого образца.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Температура начала основного разложения композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 намного ниже температуре, при которой начинается термическое разложение чистого ПДЦПД. Деструкция композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 начинается при температуре начала деструкции СКЭПТ-30. Это можно объяснить, как существованием дефектных звеньев в полимерных цепях ПДЦПД, образованных в результате сополимеризации ДЦПД и СКЭПТ-30, так и изменением надмолекулярного строения композиции.

2. Введение каучука приводит одновременно к повышению физико-механических характеристик композиции с ПДЦПД и снижению ее термической стойкости.

Литература

1. Варшавер 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.
2. 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.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 101-105.
4. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 106-111.
5. Константинова М.Л., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. и др. Исследование процессов ускоренного старения СКЭПТ при повышенных температурах в присутствии газообразного хлора // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 7. С. 18-21.
6. Лебедев В.В. Ударопрочные композиции на основе полидициклопентадиена // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 59. № 10. С. 21–23.
7. Пат. 2409420 Россия МПК В 01J №23/46. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения. Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М. и др. Заявлено. 21.08.2009; Опубл. 20.01.2011, Бюл. №2. – 8 с.: ил.
8. Та К.К., Бондалетов В.Г., Огородников В.Д., Бондалетова Л.И. Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с хлорсодержащими антипиренами // Пластические массы. 2020. № 11-12. С. 8-10.
9. Шарифуллин И.Г., Ахметов И.Г., Кубанов К.М. и др. Использование реакций метатезисной полимеризации циклических олефинов для получения полимера дициклопентадиена // Пластические массы. 2016. № 7-8. С. 19-24.