

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки – Химическая технология

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Химическая модификация поверхности полидициклопентадиена	
УДК 678.762.01:539.53:66.094.3-92	

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Ребекевша Богдан		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТОВПМ	Ляпков А.А.	к.х.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. менеджмента	Криницына З.В.	к.т.н., доцент		13.12.2016

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		12.12.2016

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. Кафедрой ТОВПМ	Юсубов М.С.	Д.х.н., профессор		

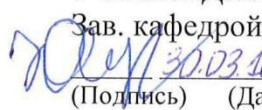
Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт природных ресурсов
Направление подготовки – Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

 Юсубов М.С.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Ребекевше Богдану

Тема работы:

Химическая модификация поверхности полидициклопентадиена

Утверждена приказом директора (дата, номер)

От 20.03.2016 № 2460/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

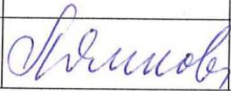
ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).	Объект исследования – процесс химической модификации поверхности полидициклопентадиена
---	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	Аналитический обзор литературы Объекты и методы исследования Экспериментальные результаты и их обсуждение Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Химическая модификация поверхности полидициклопендиена	к.х.н., доцент Ляпков А.А.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З.В.
Социальная ответственность	к.т.н., доцент Чулков Н.А.
Literature review	ст. преподаватель Рыманова И.Е.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском: Литературный обзор	
На английском: Literature review	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТОВПМ	Ляпков А.А.	к.х.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Ребекевша Б.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕДИНЕНИЕ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Ребекевше Богдану

Институт	природных ресурсов	Кафедра	ТОБПМ
Уровень образования	Магистр	Направление	Химическая технология высокомолекулярных соединений

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсообъединение и ресурсосбережение»:

Стоимость ресурсов для разработки проекта модификации поверхности полидициклопентадиена

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив разработки проекта модификации поверхности полидициклопентадиена с позиции ресурсообъединения и ресурсосбережения

Планирование и формирование бюджета разработки

Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности разработки

Перечень графического материала

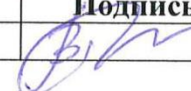
1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. SWOT-анализ
3. График проведения и бюджет проекта
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.т.н., доцент		01.11.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Ребекевша Богдан		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Ребекевша Богдан

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ТО ВПМ
Уровень образования	Магистр	Направление	Химическая технология высокомолекулярных соединений

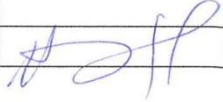
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Модификация поверхности полидициклопентадиена. Исследование проводится в химической лаборатории НИ ТПУ. Широко применяется в качестве конструкционного материала
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность	1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).
2. Экологическая безопасность:	– защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);

	– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	20.03.2016
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		20.03.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Ребекевша Богдан		20.03.2016

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код Результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Иметь <i>глубокие</i> естественно-научные, математические, инженерные <i>знания и умения</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания проектного менеджмента</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 144 страниц, 50 таблиц, 35 рисунков, 74 источника, 1 приложения.

Ключевые слова: дициклопентадиен, полидициклопентадиен, модификация поверхности, катализаторы Граббса, ROMP-процесс, RIM-процесс, конструкционные материалы, термореактивные полимеры.

Объектом исследования является полидициклопентадиен.

Предметом исследования является поверхность полидициклопентадиена.

Цель работы – проведение химической модификации поверхности ПДЦПД.

В результате исследования проводилась химическая модификация поверхности полидициклопентадиена, проводились физико-механические испытания и УФ-облучение образцов

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: полимеризационная форма, универсальная испытательная машина, маятниковый копр, фрезерный станок, УФ-камера

Степень внедрения: с возможностью внедрения при дальнейшей разработке.

Использование полидициклопентадиена: авто-, авиа-, строительная и сельскохозяйственная техника, грузовой автотранспорт.

Экологические преимущества: мономеры и полимерные материалы – низкотоксичные углеводородные продукты, производство состоит в выделении из углеводородной фракции.

Экономическая эффективность/значимость работы: низкая себестоимость мономеров ДЦПД, низкие энергозатраты для ПДЦПД-материалов.

Обозначения и сокращения

ЦПД – цикlopентaдиен

ДЦПД – дициклопентадиен

ПДЦПД – полидициклопентадиен

ROMP – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

RIM – реакционно-инжекционное формование

Оглавление

Введение.....	13
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1 Характеристика диклопентадиена.....	16
1.2 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла.....	18
1.1.1 Механизм реакции	20
1.1.2 Побочные реакции ROMP	21
1.3 Катализаторы ROMP.....	23
1.4 Промышленное применение реакции метатезиса	25
1.5 Реакционно-инжекционное формование	30
1.4 Модификация поверхности ПДЦПД.....	34
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Материалы и реактивы	43
2.1.1 Дициклопентадиен	43
2.1.2 Катализатор Ховейды-Граббса	44
2.1.3 Антиоксидант Агидол-1	44
2.1.4 Серная кислота	46
2.1.5 Соляная кислота	46
2.1.6 Азотная кислота	47
2.1.7 Гидроксид натрия.....	47
2.2 Методики исследований.....	48
2.2.1 Очистка мономера ДЦПД	48
2.2.2 Тримеризация дициклопентадиена	50
2.2.3 Полимеризация ДЦПД.....	52
1.4 Физико-механические испытания полимеров.....	53

2.2.4 Испытания на изгиб	53
2.2.5 Испытание на растяжение	57
2.2.6 Испытание для определения ударной вязкости	59
2.2.7 Воздействие агрессивных сред на поверхность ПДЦПД	63
2.2.8 УФ-облучение.....	72
3 ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	75
3.1 Обработка полидициклопентадиена агрессивными средами.....	75
3.2 Результаты физико-механических испытаний образцов полидициклопентадиена.....	78
3.3 Результаты физико-механических испытаний образцов полидициклопентадиена, подвергнутых УФ-облучению	82
3.4 Выводы	84
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	85
4.1 Предпроектный анализ	85
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	85
4.1.2 SWOT-анализ.....	87
4.1.4 Методы коммерциализации результатов.....	91
научно-технического исследования	91
4.2 Инициация проекта	91
4.2.1 Цели и результат проекта.....	91
4.2.2 Организационная структура проекта	92
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....	93
4.3.1 План проекта.....	93
4.3.2 Бюджет научного исследования	96

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования	100
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	104
5.1 Характеристика рабочего места	105
5.2 Анализ вредных веществ, связанных непосредственно с рабочим местом сотрудника НИ ТПУ	108
5.3 Метеорологические условия рабочей среды	112
5.4 Вентиляция	112
5.5 Освещение лаборатории	113
5.6 Шумы и вибрации	113
5.7 Охрана окружающей среды	113
5.8 Мероприятия, разработанные в лаборатории НИ ТПУ для снижения рисков возникновения аварийных ситуаций	114
ВЫВОДЫ	116
Список публикаций	117
Список использованных источников	118
Приложение А. LITERATURE REVIEW	125

Введение

Дициклопентадиен в нашей стране используется незначительно и чаще всего рассматривается как отход производства нефтеперерабатывающих предприятий. В то время как за рубежом ДЦПД давно используется в качестве мономера для получения термореактивных материалов, представленных на рынке в основном двумя торговыми марками – Telene и Metton [1]. Дициклопентадиен, вступает в метатезисную полимеризация с раскрытием цикла (ROMP-полимеризация) на катализаторах Ховейды-Граббса первого и второго поколения получается термореактивный пластик с уникальными потребительскими свойствами: высокая прочность, малая плотность, стойкость к химическим реагентам и изменениям температуры [2].

Благодаря плотной пространственной сшивке между полимерными цепями, полидициклопентадиен обладает значительной химической стабильностью и инертностью к различным агрессивным средам. Двойные связи, находящиеся на поверхности полимера способны к различным реакциям присоединения (бромирование, эпоксидирование) образуя на поверхности пленки толщиной в несколько десятков или сотен нанометров [3]. Однако дальнейшего проникновения воздействующих реагентов на более глубокие слои полидициклопентадиена не происходит. Именно этот эффект обуславливает большую химическую инертность ДЦПД по отношению к агрессивным средам.

Актуальность исследования заключается в определении факторов, варьирование которых, позволит использовать получаемые материалы в качестве эластомеров, пластиков или композиционных материалов.

Целью работы является определение влияния разнообразных агрессивных агентов (минеральных кислот и щелочей) на модули прочности полидициклопентадиена, а также изучение защитных свойств образующихся тонкопленочных покрытий на поверхности этого полимера.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

Определение влияния агрессивных сред на поверхностный слой полидициклопентадиена. В качестве агрессивных сред были использованы следующие растворы:

- 50% водный раствор гидроксида натрия
- 25% раствор соляной кислоты
- 75% водный раствор серной кислоты
- 25% раствор азотной кислоты

Определение физико-механических характеристик полученных материалов. Изучение влияния УФ-облучения на химически-модифицированные образцы полидициклопентадиена.

Объектом исследования является полидициклопентадиен, химически модифицированный обработкой поверхности в агрессивных средах.

Предметом исследования является определение физико-механических характеристик чистого и химически-модифицированного полидициклопентадиена.

Научная и практическая новизна:

1. Впервые проведена химическая модификация поверхности полидициклопентадиена обработкой его агрессивными средами. Показано, что в результате такой обработки на поверхности полидициклопентадиена образуются пленки толщиной в несколько десятков или сотен нанометров, обладающие защитными свойствами.

2. Впервые показано защитное действие пленок, полученных путем химической модификации поверхности полидициклопентадиена в агрессивных средах, при действии на опытные образцы УФ-излучения.

Практическая значимость:

Полученные результаты можно использовать при изготовлении деталей машин и механизмов из полидициклопентадиена, работающих в сложных климатических условиях, в присутствии агрессивных сред и УФ-облучения.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на XVII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика диклопентадиена

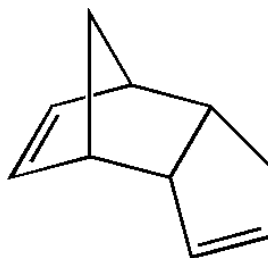


Рисунок 1.1 - Структурная формула дициклопентадиена

Дициклопентадиен (ДЦПД) (см. рисунок 1.1) имеет химическую формулу $C_{10}H_{12}$, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, обладающее резким специфическим запахом камфоры. При комнатной температуре ДЦПД находится в твердом состоянии; хорошо растворим во многих растворителях, практически нерастворим в воде. ДЦПД – это более стабильный димер циклопентадиена, спонтанно димеризующегося при комнатной температуре [4-5].

ДЦПД получают димеризацией ЦПД который выделяют из фракции C5, жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья, побочных продуктов при получении полиэтилена и полипропилена. Наряду с другими углеводородами фракция C5 содержит до 25 массовых процентов ЦПД [5]. Собственно ДЦПД образуется из двух молекул циклопентадиена вследствие реакции Дильса-Альдера. Процесс начинается уже при комнатной температуре и выше [5].

Процесс димеризации циклопентадиена влечет за собой выделение большого количества тепла и может выйти из-под контроля, поэтому циклопентадиен хранят в емкостях с эффективным отведением тепла [5]. Обратный процесс (мономеризацию) ведут при 150-350 °C в жидкой и паровой фазах [4-6].

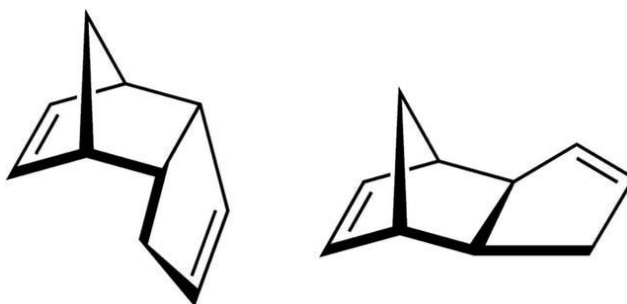


Рисунок 1.2 - Стереизомеры дициклопентадиена. Эндо-ДЦПД (слева) и экзо-ДЦПД (справа).

ДЦПД существует в форме двух стереоизомеров, в эндо- и экзо- формах (см. рисунок 1.2). Хотя более коммерчески доступной является эндо-форма, у экзо-формы имеется ряд преимуществ [7-8].

В таблице 1.1 приведены физические свойства эндо-ДЦПД, т.к. он является коммерчески более доступным и использовался в данной работе.

Таблица 1. 1 - Физические свойства дициклопентадиена [4,5].

Физические свойства	Дициклопентадиен
Молекулярная масса, г/моль	132,2
Температура кипения, °С; 101,3 кПа	170
Температура плавления, °С	32,6
Физическое состояние	Бесцветное твердое вещество
Запах	Резкий, Камфорный
Плотность г/см ³	0,9773 (35 °С)
Показатель преломления, n_d	1,5050 (35 °С)
Теплотворная способность, кДж/мол	5767
Теплота парообразования кДж/мол	38,5
Теплота плавления кДж/моль	2,1
Теплоемкость кДж/(кг*К)	1,7
Теплота крекинг-реакции, кДж/моль	102,9
Температура самовоспламенения:	
В кислороде	510
На воздухе	680
Диэлектрическая константа при 40 °С	2,43
Энергия ионизации, eV	8.8

ДЦПД получают следующим образом: выделяемую из продуктов пиролиза фракцию C₅, содержащую цикlopентадиен, нагревают 1-3 ч при 100-130°C для более полного превращения цикlopентадиена в дициклопентадиен, отгоняют более низкокипящие компоненты и выделяют фракцию, содержащую 60-70% дициклопентадиена. Более чистый продукт получают дополнительной перегонкой или через стадии деполимеризации и последующей димеризацией.

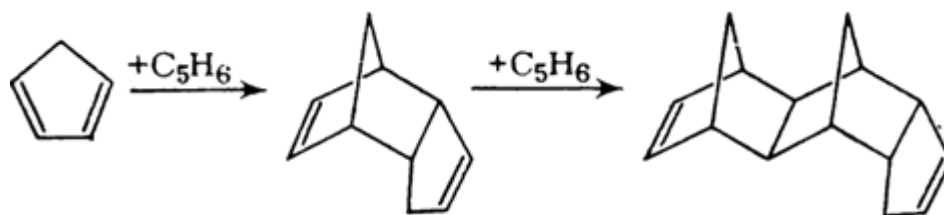


Рисунок 1.3 - Процесс тримеризации ДЦПД

Дициклопентадиен при нагревании может реагировать со следующей молекулой цикlopентадиена, которая присоединяется к более напряженной двойной связи норборненового кольца, этот процесс может начинаться происходить уже при температуре выше 100 °C, ДЦПД термически олигомеризуется до тримеров, тетрамеров и высших олигомеров (см. рисунок 1.3).

1.2 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) – это относительно новый широко и успешно применяемый метод синтеза макромолекул в сфере полимерной химии. Начало этому методу положено 50-х гг. XX в., и в последующем привело к разработке определенных ROMP катализаторов, что в конечном счете открыло возможности для синтеза широкого спектра полимеров со сложным строением для различного [9].

ROMP – это процесс, в котором интермедиатами служат карбены переходных металлов приводящий к полимеризации с ростом цепи, в котором циклические олефины становятся линейными или сшитыми высокомолекулярными соединениями, при этом в основной цепи сохраняется ненасыщенность исходного олефина [9-11]. Механизм реакции основывается на

метатезисе олефинов, особом процессе обмена углерод-углерод двойной связи [12]. Сохранение ненасыщенности исходного мономера в основной цепи, отличает эту реакцию от обычной полимеризации присоединением с раскрытием двойной связи (например, этилена в полиэтилен).

Развитие метода ROMP было достигнуто благодаря огромным усилиям большого числа исследователей, направленных на разработку определенных катализаторов, проводящих метатезис олефинов. Ранние катализаторы не отличались стабильностью.

Сам ROMP был обнаружен случайным образом при поиске новых каталитических систем для полимеризации олефинов. Им сразу заинтересовались, и уже в 60-е годы компания Phillips Petroleum ввела в коммерческое обращение этот метод под названием «процесс триолефинов» [13]. После чего пошел процесс исследования новоявленной реакции. Особое внимание исследователей было направлено на изучение ключевых интермедиатов процесса: металло-карбенов и металлоциклабутанов [14,15].

О потенциале метатезиса олефинов для получения полимерных материалов практически одновременно сообщили две группы ученых: Трюет и его коллеги из DuPont; и Натта [16-18]. Они независимо друг от друга обнаружили, что полимер может быть получен из норборнена при использовании в качестве катализаторов галогенидов Ti, W, Mo и со-катализатора сильной кислоты Льюиса (например, $AlCl_3$). Полученный полимер имел ненасыщенность в каждом повторяющемся звене, у двойных связей было цис расположение относительно основной цепи. Было выдвинуто предположение, что полимеризация произошла с раскрытием цикла.

Позже Кальдерон и его коллеги из Goodyear представили новую каталитическую систему, состоящую из WCl_6 , $AlEtCl$ и этанола, которая демонстрировала огромный потенциал ROMP в синтезе высокомолекулярных соединений. Ученые со всего света, среди которых Натта, Микелотти, Даль Аста, Бенкс, Райнхарт и пр., представили свои каталитические системы, основанные на широком ряде переходных металлов.

Как и другие процессы полимеризации с раскрытием цикла, в ROMP реакция преобразует мономер в полимер путем высвобождения напряженности, связанной с циклическим олефином (так называемой напряженностью цикла), уравновешенной энтропийными потерями. Наиболее распространенные мономеры для ROMP представляют собой циклические олефины, которые обладают значительной степенью напряженности цикла (более 20 кДж / моль), такие как циклобутен, циклопентен, цис-циклооктен и норборнен [19]. Исключением является циклогексан. Обладающий низкой напряженностью цикла, этот циклический олефин имеет крайне малую энтальпическую движущую силу, чтобы участвовать в ROMP полимеризации.

1.1.1 Механизм реакции

Полимеризация циклических, напряженных олефинов осуществляется с помощью алкилиденовых комплексов переходных металлов с общей формулой $L_nM=CRR'$ (L = лиганд, R, R' = H, алкил, арил). В результате через раскрытие цикла образуются полимеры, которые содержат непредельные двойные связи в каждом повторяющемся звене [20].

ROMP можно описать как процесс полимеризации с ростом цепи, который включает в себя три этапа: инициацию, рост и обрыв цепи [21].

В общем виде механизм ROMP представлен на рисунке 1.4.

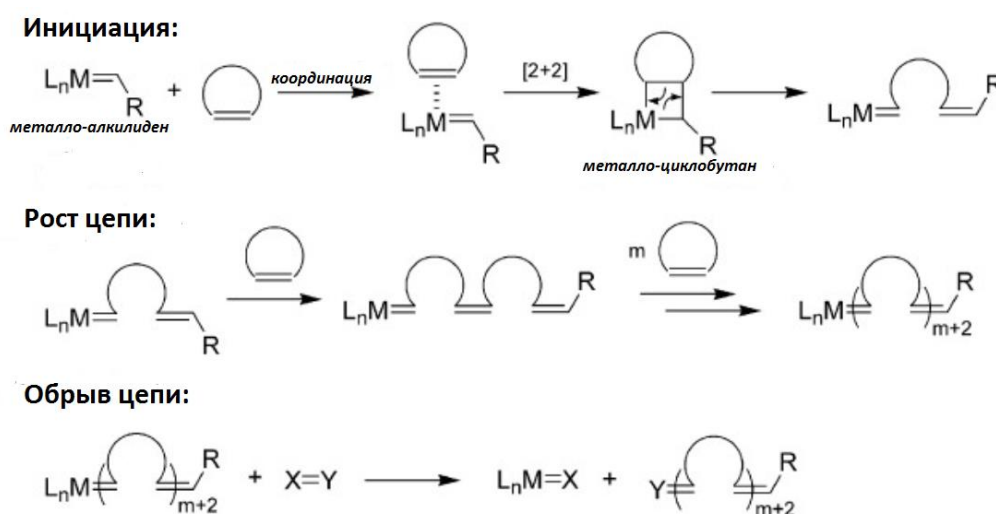


Рисунок 1.4 – Общий механизм ROMP основанный на
металлокарбеновых (алкилиденовых) комплексах [9]

На стадии инициации происходит координация алкилиденового комплекса переходного металла к двойной связи циклического олефина. Затем за счет циклоприсоединения $[2+2]$ образуется четырехчленный металлоциклобутановый интермедиат, из которого в дальнейшем после реакции раскрытия цикла получается новый металлоалкилиденовый комплекс. В дальнейшем после реакции раскрытия цикла получается новый металлоалкилиден. Получаемый комплекс сохраняет фактически ту же активность по отношению к циклическим олефинам, становясь длиннее с каждым повторением первого этапа [17]. В результате процесс роста цепи состоит из серии аналогичных этапов, вплоть до той точки, где полимеризация заканчивается с обрывом цепи [21].

Полимеризация продолжается до тех пор, пока либо не израсходован полностью весь мономер либо пока переходный металл не был деактивирован или удален, то есть произошел обрыв цепи [22]. В ROMP-процессе реакция может быть завершена с помощью добавления конкретного реагента, который может иметь две особые функции; селективно удалять комплекс с переходным металлом из конца полимерной цепи и встраивать заведомо известную функциональную группу в этом месте [21]. Например, для большинства реакций полимеризации катализируемых с помощью Ru, этим реагентом является этилвиниловый эфир, который создает комплекс типа $[Ru]=CHOEt$ и метилиденовую концевую группу; для реакций полимеризации катализируемых с помощью Mo этот реагент - бензальдегид который создает комплекс типа $Mo=O$, и бензилиденовую концевую группу.

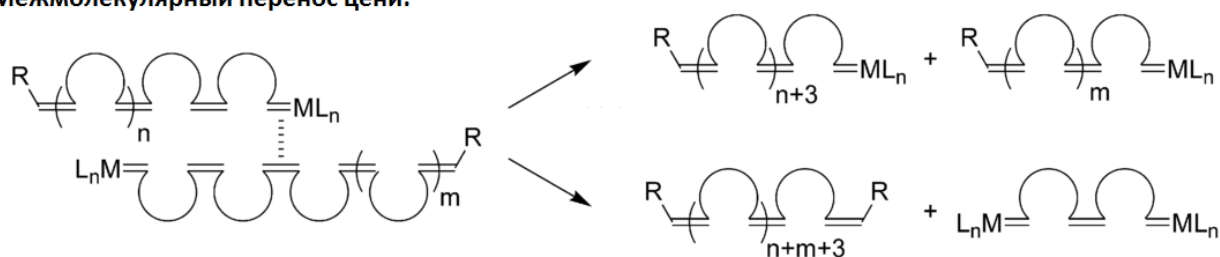
1.1.2 Побочные реакции ROMP

В дополнение к общему механизму ROMP, отображенному на рисунке 1.4 (и связанного с ним механизма деполимеризации), равновесие, о котором говорилось выше, может быть установлено с помощью других метатезисных путей, включая реакции межмолекулярного переноса цепи и

внутримолекулярного переноса цепи или так называемого "backbiting"-процесса [4].

Примеры этих типов вторичных реакций метатезиса приведены на рисунке 1.5. В межмолекулярной реакции переноса цепи, полимерная цепь, содержащая активный металл-алкилиден на своем конце может вступать в реакцию с любым олефином основной цепи любого другого полимера в той же самой реакционной массе. Хотя общее число полимерных цепей остается тем же самым, молекулярные массы отдельных полимеров будут увеличиваться или уменьшаться соответственно. В процессе нежелательной реакции backbiting, активный конец полимерной цепи взаимодействует с олефином из своей цепи, в результате чего образуется полимерная цепь с уменьшенной молекулярной массой в виде циклической структуры, что в конечном счете влияет на характеристики полученного полимера.

Межмолекулярный перенос цепи:



Внутримолекулярный перенос цепи:

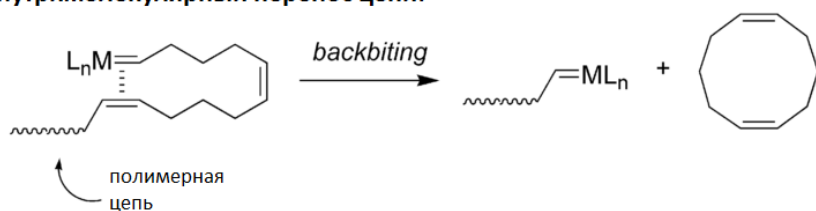


Рисунок 1.5 – Вторичные реакции метатезиса в ROMP [1].

На рисунке 1.5 приведены примеры вторичных реакций метатезиса ROMP. Сверху представлен пример межмолекулярного переноса, с получением нескольких продуктов с различной молекулярной массы. Следует отметить, что общее число полимерных звеньев и активных форм остается неизменным. Снизу представлен пример внутримолекулярного переноса цепи, создающей

активную полимерную цепь пониженной молекулярной массой и циклическое соединение.

Итак, эти цепные реакции переноса эффективно увеличивают молекулярно-массовое распределение (или полидисперсность) системы.

Еще одним следствием равновесия контролируемых полимеризаций, таких как ROMP, является склонность образовывать циклические олигомеры. Согласно теории равновесия замкнутых цепей Якобсона-Штокмайера образование циклических олигомеров всегда будет сопровождаться формированием высокой молекулярной массы полимера [23-25]. Общее количество присутствующих циклических форм будет зависеть от таких факторов, как растворитель, отношение цис/транс основной цепи полимера, жесткость мономера, время реакции и концентрация. Получение циклических форм чаще происходит при более высоких температурах и низких концентрациях со значением, близкому к критическому и зависящим от факторов, указанных выше. В то время как эти побочные реакции препятствуют проведению основной полимеризации на основе ROMP, у них могут быть и преимущества. Например, циклические олигомеры могут быть синтезированы с высоким выходом путем простого проведения реакции ROMP при использовании значительного количества растворителя [20-21].

1.3 Катализаторы ROMP

В 90-х годах Широком была представлена первая определенная каталитическая система на основе молибдена, которая успешно применяется в метатезисе олефинов. В отличие от ранее разработанных катализаторов, молибден-алкилиденовый комплекс имеет более высокую реакционную способность и ведет более высокому выходу целевого продукта. Однако, катализатор оказался неэффективным для реакционных материалов, содержащих полярные функциональные группы, такие как спирты и карбоновые кислоты. Также данный катализатор высоко чувствителен к воздуху и влажности, и требует абсолютно сухих условий для проведения реакции у олефинов.

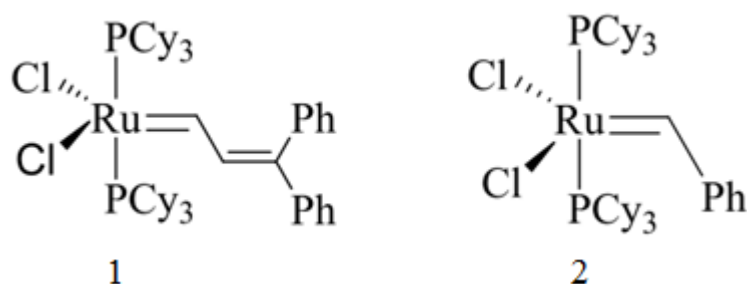


Рисунок 1. 6 - Катализаторы на основе рутения: 1 – Первый катализатор полученный Граббсом; 2 – Катализатор Граббса первого поколения.

Для снижения чувствительности к влажности, воздуху и функциональным группам Граббс и его коллеги исследуют катализаторы на основе рутения, имеющих степень окисления ниже, чем катализатор Шрока [21,22]. Катализатор Граббса первого типа $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-CH=Ph})_2](\text{PPh}_3)_2$ (см. рисунок 1.6-1) был разработан в 1992 году, он показал хорошую устойчивость к функциональным группам. Однако, он продемонстрировал ограниченную активность в сравнении с карбеновым комплексом Шрока [20-22]. В 1996 Граббс и сотрудники представили модифицированную форму их раннего катализатора на основе рутения (см. рисунок 1.6-2), известного как катализатор Граббса 1-го поколения, который не только показал лучшую устойчивость к функциональным группам, но также у него наблюдалась в 20-10,000 раз большая активность, чем у ранней версии рутениевого катализатора (см. рисунок 1. 6-1).

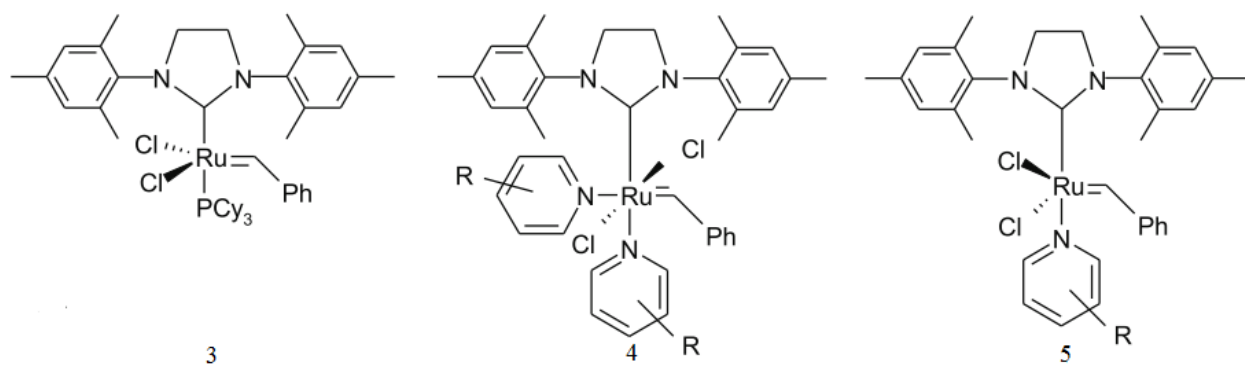


Рисунок 1.7 - Следующие поколения катализаторов на основе рутения

Основываясь на исследованиях N-гетероциклических карбенов Херманна [24], Граббс заменил один из трициклогексил фосфиновых (PCy₃) лигандов на N-гетероциклический лиганд (см. рисунок 1.7), что дало возможность получить

более стабильный рутениевый катализатор. Данный катализатор второго поколения показывал превосходство в отношении его устойчивости к влажности, воздуху и к массе функциональных групп [11, 22, 24, 25].

Открытие комплексов Граббса дало старт поиску других катализаторов метатезиса на основе рутения. Одним из таких катализаторов является катализатор Ховейды (см. рисунок 1.8).

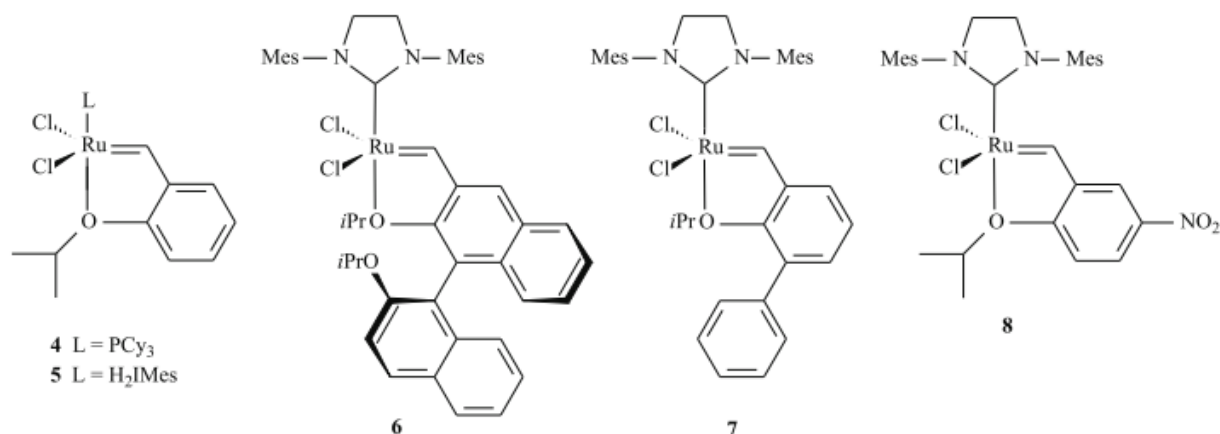


Рисунок 1. 8 - Катализаторы Ховейды-Граббса

1.4 Промышленное применение реакции метатезиса

Промышленные проекты, использующие ROMP-процесс стали появляться уже с конца 70-х гг. XX в. Все их можно разделить по получаемым продуктам: ПДЦПД; полинорборнен, сополимеры циклических олефинов, линейные полиалкенамеры и полимеры с концевой функциональной группой.

Наиболее используемым соединением для промышленного применения в ROMP-процессе является ДЦПД. Согласно оценке состояния мирового рынка, проведенной в 2006 году, из ПДЦПД ежегодно получают около 25 тыс. тонн деталей [27]. Более половины из этого количества получают с помощью RIM-технологии.

Объемы производства этилена неизменно возрастали со второй половины XX в., соответственно, поставки олефинового сырья также росли. В результате получения этилена пиролизом углеводородного сырья также получают C5 фракцию пиролиза, содержащую пиперилен, изопрен и циклопентадиен (димеризующийся до ДЦПД).

По этой же оценке, на 2006 г. емкость рынка ДЦПД составляла 500 тыс. тонн; ДЦПД предназначался для различных целей. Однако, товарный ДЦПД обычно имеет чистоту около 85% и содержит ряд примесей, затрудняющих проведение полимеризации [27]. Это приводит к тому, что производители составов на основе ДЦПД для ROMP-полимеризации вынуждены находить поставщиков ДЦПД высокой чистоты.

В течении 80-х гг. XX в. составы для формования ДЦПД были представлены компаниями B.F. Goodrich (с торговой маркой Telene@) и Hercules (с торговой маркой Metton@). Позднее к ним присоединилась компания Nippon Zeon(с торговой маркой Pentam@), купившая права у Goodrich для азиатского рынка. Эти составы основывались на неопределенных катализаторах, полученных *in situ* из солей Mo и W, соединенных со-катализаторами, промоутерами и/или ингибиторами [26]. Отверждение составов осуществлялось проточным смешением двух комплементарных частей. Поддержание безвоздушных и сухих условий процесса чрезвычайно важно для ранних каталитических систем, использующихся в данных составах, для сохранения их активности и высокой степени отверждения. Составы перерабатываются на оборудовании для RIM-формования. Этот метод позволяет получать детали со сложной структурой, весом до 100 кг. Данный метод формования не позволяет ведения крупносерийного производства более 15 тыс. шт в год [27].

В начале 90-х началось оценивание новых поколений четко-определенных катализаторов метатезиса олефинов, разработанных профессором Граббсом и профессором Шроком для коммерческого использования для получения ПДЦПД. Первой компанией, оценившей их характеристики и купившей у Калифорнийского технологического института лицензию на применение технологии формование ДЦПД, была Advanced Polymer Technology. Эта компания занималась разработкой RIM и литьевых технологий изготовления коррозионностойких материалов из ПДЦПД и последующей продажей этих технологий. В частности, A.O. Smith Corp. запустили линию

высокоэффективных коррозионностойких изделий под торговым наименованием Cyonux®. Они предлагали малый вес, отличную ударную вязкость и превосходную устойчивость к галогенам.

В начале XXI в. АРТ вошли в состав компании Cymetech и получили в свое распоряжение ДЦПД высокой чистоты фирмы Ultrene®. В 2003 г. Cymetech запустили Prometa® линию «инженерных» ДЦПД составов основанных на технологии катализаторов Граббса. Эти составы обладали физическими свойствами полученных на основе старых катализаторов продуктов и в то же время были менее чувствительны к примесям и обладали меньшим специфическим запахом мономера. Они выпускались в четырех различных формациях для различных способов переработки: RTM, ротационного формования, RIM и VARTM. Основное их применение - производство изделий для коррозионной промышленности, запчастей для сельхозтехники, емкостей для авиационно-космической промышленности. В Cymetech также изучали применение ПДЦПД в емкостях для криогенных жидкостей, основанных на работах Топольского, в которых доказывалось, что ПДЦПД демонстрирует превосходное удлинение при разрыве при -272 °C, по сравнению с эпоксидной смолой и полиэфирами [28].

Компания Materia занималась исследованием свойств материала из ПДЦПД: баллистику, сдерживания взрыва для создания композитного материала с высокими характеристиками, но этот проект не нашел реализации. Materia запатентовала технологию, связанную с получением композитных материалов различной плотности (синтактические пены, металлонаполненные материалы) [29] и технологии склеивания нефтеполимерных смол, таких как ДЦПД к различным поверхностям [30]. Materia и производитель спортивных товаров Easton Sports совместно разрабатывали материалы для товарной линии экипировки и оборудования для бейсбола, хоккея и стрельбы из лука.

Полинорборнен, разработанный CdF-Chimie, был первым коммерческим ROMP полимером. Первоначально он был представлен во Франции в 1976 г. под торговым наименованием Norsorex® и хотя с тех пор он успел занять свое

место на мировом рынке, по большей части полинорборнен остается региональным продуктом [31].

Мономер для этого материала, 2-норборнен, является продуктом реакции Дильса-Альдера между цикlopентадиеном и этиленом. Полимеризация 2-норборнена, протекает в присутствии каталитической системы $\text{RuCl}_3/\text{HCl}/\text{BuOH}$. На выходе получается полимер с чрезвычайно высокой молекулярной массой (>3 млн. гр/моль), причем преимущественно транс-олефинов.

Сверхвысокая молекулярная масса и ненасыщенное микростроение придают материалу интересные свойства, он ведет себя и как эластомер и как термопласт. Norsorex® имеет $T_g=37^\circ\text{C}$, что придает ему замечательные демпфирующие (смягчающие) свойства в условиях ударного, вибрационного и звукового воздействия [32]. Из-за низкой полярности и высокой молекулярной массы, Norsorex® может поглощать углеводороды в 10 раз больше собственной сухой массы, с образованием геля, сохраняющего достаточные механические свойства. Эти свойства позволяют применять Norsorex® при очистке от разливов нефти. Кроме того, в него могут быть внесены углеводородные пластификаторы, более 400 м.ч для создания работоспособной композиции, что позволяет снизить его T_g до -60°C . Этот продукт реализуется компанией Astrotech из Вены [27].

Сополимеры циклических олефинов (COCs) получают путем сополимеризации различных производных норборнена, полученных с помощью полиприсоединения или методом ROMP. Обычно они представляют собой термопластичные полимеры с высокой оптической прозрачностью; их применяют в производстве оптических и пленочных изделий.

COCs полимеры представлены либо гомополимерами одного или нескольких норборненов (Avtrel® от Promerus), либо сополимерами норборнена с другими олефинами, например этиленом (Tomas® от Ticona и Apel® от Mitsui). Все они имеют хорошую оптическую прозрачность при широком диапазоне волн в широком тепловом диапазоне и конкурируют с

поликарбонатом (ПК) и полиметилметакрилатом (ПММА). СОСs нашли применение как материал для производства объективов для лазерных принтеров, ЖК-экранов, камер мобильных телефонов; и др. Затраты на сырье и полимеризацию более экономичны по сравнению с другими полимерными материалами [27].

Разработка первого коммерческого гидрогенизированного ROMP полимера, Zeonex® начато компанией Nippon Zeon в начале 80-х гг. Интерес компании к норборнену был обусловлен тем, что после выделения из фракции C5 главного их главного продукта – изопрена, оставались побочные продукты; было организовано дополнительное производство. Норборнен выделялся из ДЦПД и полимеризовался с помощью ROMP. В результате получаемый линейный термопластичный полимер имел ненасыщенность в основной цепи, которая делала его термически не стабильным и не устойчивым к окислению. В попытках улучшить эти свойства, в Zeon исследовали гидрирование этих материалов и обнаружили, что кроме улучшенной окислительной стабильности, полученные норборнены имели хорошие оптические показатели [27].

Линейные полиалкенамеры. В результате ROMP моно- и полиненасыщенных моноциклических алкенов получают линейные полимеры, содержащие ненасыщенность на равных отрезках вдоль основной цепи. Свойства этих эластомеров зависят от степени ненасыщенности (зависит от мономера) и соотношения цис/транс ненасыщенности (определяется условиями полимеризации).

На сегодняшний день в коммерческом применении находится только один полиалкенамер. Это полиоктенамер (имеющий торговое наименование Vestenamer®) реализуемый компанией Huls (сейчас Evonik) с 1980 г. В процессе производства Vestenamer® циклооктен полимеризуется в присутствии каталитической системы на основе WCl_6 растворенной в гексане при температуре ниже 100 °C. Полученный продукт – линейный полимер с молекулярной массой 50,000-100,000 г/моль [31], но около 25%

полиоктеномера состоит из моноциклических полимеров, образованных в результате реакции «backbiting» (см. «Побочные реакции ROMP»). В Vestenamer® преобладают транс-олефины с двумя доступными коммерческими рецептурами, в которых соотношение цис/транс 20:80 и 40:60.

Сочетание высокого содержания циклических макроциклических молекул и транс-ненасыщенности и фактически неветвящейся основной цепи придает Vestenamer® необычное сочетание свойств по сравнению с другими эластомерными материалами. Высокое содержание транс-ненасыщенности делает его полукристаллическим в твердом состоянии. Смесь циклических и линейных полимерных цепей приводят к относительно низкой вязкости расплава, что делает Vestenamer® полезным для некоторых сфер применения, таких как модификация асфальта.

В дополнение к уже реализуемым промышленности направлениям, ROMP также показывает огромный потенциал в передовом направлении самовосстанавливающихся материалов. Сообщается о самовосстанавливающихся системах содержащих микроинкапсулированный эндо-ДЦПД, таких как восстанавливающий агент и катализатор Граббса 1-го поколения как инициатор ROMP, размещенные в эпоксидной матрице [29].

1.5 Реакционно-инжекционное формование

Название «RIM-технологии» включает в себя аббревиатуру от англоязычного словосочетания «reaction-injection molding», на русском языке обычно используется название реакционно-инжекционное формование (RIM РИФ-технология, RIM-процесс), либо как жидкостно-реакционное или жидкостно-инжекционное формование.

RIM-технология – специфический процесс, совмещающий воедино ряд физических (смешение, нагрев), физико-химических и химических (полимеризация) процессов, которые в большинстве технологических процессов переработки протекают последовательно [32].

RIM-процесс представляет собой технологию изготовления изделий непосредственно из реакционноспособных компонентов. Это полностью

автоматизированный процесс, который характеризуется высокой скоростью ударного смешения высоко реакционноспособных и низко-вязкостных мономеров или олигомеров. Мономер подается в два потока с различными добавками, которые смешиваются в небольшой камере, называемой смесительной головкой, после чего реакционная смесь незамедлительно отправляется в закрытую пресс-форму [32].

Данный процесс аналогичен литьевому формованию за исключением использования в нем мономеров и олигомеров, для которых не подходят традиционные методы переработки, в частности многие термореактивные полимеры [33].

RIM - процесс представляет собой переработку реакционноспособных композиций на высокопроизводительном оборудовании. Процесс проходит в две основные стадии: смешение реакционных компонентов и формование этой смеси. Процесс смешения двух потоков характеризуется высокой скоростью и проходит в специальной камере (смесительной головке). Полученная смесь практически незамедлительно подается в литьевую форму, где и происходит химическое взаимодействие компонентов с одновременным формованием готового полимерного изделия. Время впрыска может составлять доли секунды [32], но введение смеси должно закончиться до того, как ее компоненты находящиеся в форме начнут реагировать между собой. В противном случае материал может получиться неоднородным [34]. Полное время отверждения длится, порядка 10-40 сек [32]. Причем смесь оставляют в пресс-форме до момента полного ее отверждения и расширения [35], а весь цикл формования изделий толщиной в 100 мм продолжается 1-3 мин [34]. Затем готовое изделие извлекается, а пресс-форму вновь смыкают и она готова к следующему циклу.

Процесс полимеризации характеризуется высоким тепловым эффектом, что в сочетании с большими объемами формируемых изделий требует тщательного контроля температуры формы во избежание разложения материала. [32]

Основной особенностью данного процесса является возможность получения на его основе крупногабаритных изделий массой до нескольких десятков килограмм без необходимости использования высоких давлений и температур. Для реализации этой технологии соотношение объемов двух смешиваемых композиций, содержащих помимо мономеров компоненты каталитической системы, должно быть близким к 1, а их вязкости должны быть достаточно близки.

Наиболее широко распространенным материалом для RIM является полиуретан (известный как PU-RIM) [33], также материалы используемые в этом методе включает полиизоцианураты, полиэферы, полифенолы, полиэпоксиды и нейлон 6, полидидициклопентадиен и др.

Технология RIM формования обладает многими достоинствами, часть из которых приведена ниже:

- использует жидкие компоненты, что позволяет вводить компоненты в форму относительно низком давлении, это снижает затраты на насосное оборудование и повышает энергоэффективность [35];
- позволяет получать крупногабаритные детали [33].
- Части пресс-формы относительно легкие и требуется относительно низкое давления их смыкания, что позволяет использовать менее мощные прессы [33].
- Позволяет использовать эластомеры с различной плотностью [33].
- Позволяет получать тонкостенные изделия при оптимальном расходовании материала [33].
- Изделия получают непосредственно из мономеров, что в несколько раз повышает экономическую эффективность [35]
- Дает возможность получать изделия с поверхностью класса А, для автомобильной промышленности [33].
- Возможность получения деталей со сложной структурой и конфигурацией [33].

- В формуемое изделие могут быть включены вставки, прямо во время литья.

RIM – процесс используется главным образом в автомобилестроении, для производства отделки автомобиля. Товары общего потребления произведенный RIM-процессом включают автомобильные бамперы, антикрылья, щитки [33,36].

ПДЦПД - один из важнейших полимерных материалов, полученный в результате ROMP. Оценка мирового рынка ПДЦПД говорит об около 25 тыс. тонн произведенной продукции в год. На рынке представлены композиции, основанные на переходных металлах VI группы каталитических системах, в настоящее время принадлежащих корпорации Rimtec (под торговыми марками Telene®, Pentam®, Metton®). Изделия из ПДЦПД получают с помощью RIM-процесса, соединяя два потока мономера в форме.

Используется катализатор металло-карбеновый комплекс на основе переходного металла VI группы (например WCl_6) и активатор кислота Льюиса (например $EtAlCl_2$) [35]. Стандартная композиция включает в одном потоке мономеры (ДЦПД и иногда трициклопентадиен), катализатор (напр. гексахлорид вольфрама и окситетрахлорид вольфрама) растворительно для предкатализатора (напр. нонилфенол) и кроме того различные наполнители и добавки, а в другом потоке мономера активатор предкатализатора (например $EtAlCl_2$, пропанол и $SiCl_4$), и кроме того наполнители и добавки [38].

Два потока смешивают в смесительной головке находящейся непосредственно перед формой. После смешением потоков и короткого периода впрыска, происходит сильная экзотермическая реакция, которая разогревает будущее изделие до 200 °C. Затем его охлаждают (приблизительно до 100 °C) и извлекают из формы. Обычно полное время цикла составляет от 2 до 5 мин.

Достоинством данной технологии является то, что ПДЦПД получают при низком давлении (около 4 МПа) и низкой температуре (меньше 80 °C) [38]. Ограничением данной технологии является воздухо- и влаго- чувствительность катализаторов и активаторов, что исключает введение некоторых наполнителей

и добавок, а также требует создания инертных и сухих условий во время хранения и отверждения мономеров и олигомеров.

Таблица 1.2 - Характеристики образцов, полученных из ПДЦПД [41]

Плотность, гр/см ³	1,03
Усадка при формовании, %	<1
t° тепловой деформации, °С	>100
Модуль упругости на изгиб, Мпа	1600-1900
Модуль упругости на растяжение, Мпа	1800-1900
Предел текучести при растяжении, Мпа	35-46
Твердость (по Шору)	72-84
Удлинение при разрыве, %	5-70 (ср. 5-7)
Ударная вязкость (по Изоду), кДж/м ²	31-46

ПДЦПД демонстрирует низкое водопоглощение (0,09 % увеличение массы после 24 ч. в воде), он устойчив к коррозии, кислотам и основаниям, в основном из-за того, что поверхность ПДЦПД окисляется и этот процесс является ингибирующим, ведет к пассивации поверхности ПДЦПД [41].

1.4 Модификация поверхности ПДЦПД

Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом и интересной в фундаментальном аспектах является обработка их поверхности. Модификация поверхности полимерных материалов и изделий из них — интенсивно развивающееся многоуровневое научное направление. Основным объектом этого направления является трансформация структуры поверхностного и переходного слоев. Она позволяет на основе известных полимеров разрабатывать технологии получения качественно иных материалов с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств [42].

Химическая модификация полимеров представляет собой процесс, в котором исходный полимер подвергается физическим или химическим воздействиям, в результате чего он превращается в новый полимер иного химического строения.

Впервые реакция модификации полимеров была осуществлена Браконно, который получил нитроцеллюлозу действием азотной кислоты на целлюлозу. Позднее реакции подобного рода были реализованы на ряде природных

полимеров с получением различных производных целлюлозы, крахмала, белков, каучука и других природных полимеров. Впоследствии реакциям модификации стали подвергать и такие синтетические полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и другие.

Такое широкое применение реакции модификации объясняется тем обстоятельством, что исходные полимеры по комплексу свойств не всегда отвечают всем эксплуатационным требованиям. В частности, двойные связи, обладая высокой реакционной способностью, являются центрами окисления, деструкции или структурирования макромолекул в процессе термостарения

Способы модификации полимеров по методам воздействия условно разделяют на химические и физические. Модификацию можно классифицировать по направленности влияния на свойства, которые можно существенно и селективно изменять в широком диапазоне: стойкость к УФ-облучению, химическую стойкость, коррозионную стойкость, адгезионные, термостабильность и прочие.

Модификация по глубине протекания подразделяется на объемную и поверхностную. Нередко для достижения определенных свойств полимерного материала нет необходимости проведения модификации во всем объеме, а достаточно воздействия лишь на поверхностный слой.

Физическая (структурная) модификация – направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием различных физических воздействий. К основным методам физического воздействия относят: термическое воздействие, различные виды облучения, воздействие электромагнитных полей, деформирование, наполнения, смещения и т.д.

Известно, что большинство полимеров являются достаточно устойчивыми к внешним воздействиям, вследствие чего прямое введение функциональных групп без существенного протекания побочных реакций является трудной задачей.

Часто наличие активных функциональных групп повышает стабильность полимеров. Например, введение атомов фтора в олефины придает им большую химическую стойкость.

Выбор как полимера-основы, так и химического реагента должен сопровождаться выполнением ряда необходимых требований:

- Реакция между компонентами должна быть термодинамически возможна;
- Свойства полимерного материала должны существенно улучшиться;
- Технологичность проведения процесса;
- Модификация должна приводить к высокому экономическому эффекту.

Под технологичностью понимается высокая производительность, стандартное, надежное и несложное оборудование, экологичность – отсутствие газообразных и жидких отходов и выбросов в атмосферу и безопасность – отсутствие высоких давления и температуры. В первую очередь целесообразно модифицировать полимеры, характеризующиеся недостаточно высоким уровнем физико-химических свойств.

Существуют способы поверхностной модификации, путем газо- и жидкофазной обработки галогенами, поверхности деталей из ПДЦПД, значительно улучшающих химическую стойкость по отношению к различным кислотам и растворителям. Фтор, бром и хлор представленные на поверхности полимера повышают химическую стойкость, устойчивость к старению, уменьшают запах остаточного мономера и дают большую адгезию к окрашивающим составам [41]. Затем обработанные материалы могут служить, например, как емкости для топлива. Еще одним эффективным способом добиться химической стойкости может быть сульфированием, например обработка оксидом серы (IV).

С одной стороны, из-за высокой ненасыщенности в основной цепи полимера, кислород и особенно озон могут оказывать вредное воздействие на

свойства полимера. С другой, из-за наличия множества двойных связей, как на поверхности, так и в массе можно осуществлять плотная прививку функциональных групп, с заданными свойствами на его поверхность.

ПДЦПД устойчив к коррозии, кислотам, щелочам, главным образом потому что поверхность ПДЦПД окисляется, этот процесс самоингибирующий, так как ведет к «пассивации» поверхности ПДЦПД [39]. Твердый окисленный слой ограничивает скорость проникновения кислорода вглубь ПДЦПД и предохраняет его от быстрого окисления [43,44]. Однако, чтобы более длительно противостоять свето- и термоиндуцированному окислению авторы [45] предлагают дополнительно вносить в материал, до проведения полимеризации, эффективные стабилизаторы.

Более того, большая часть катализатора используемого в ROMP остается активной и в материале.

В источнике [46] утверждается, что ПДЦПД показывает слабую адгезию к лакокрасочным покрытиям. Однако, для производства окрашивание детали несет не только лишь эстетические задачи, но и позволяет противостоять деградации материала, а также снизить испускаемый специфический запах непрореагировавшего мономера. Хотя в качестве внешнего покрытия используется, например, белая акрил-уретановая эмаль, но она плохо удерживается на поверхности. Поэтому для исследователей важно улучшать характеристики адгезии у циклоолефинов.

Известны способы обработки полимеров полученных из этих мономеров мытьем для устранения запаха непрореагировавшего мономера. Например, обработка формованных деталей водными растворами кислотных, основных и амфотерных соединений. В частности в Японии [47] для этих целей использовали водный раствор серной кислоты.

Некоторые источники говорят об улучшении способности к склеиванию и окрашиванию полимеров, после проведения их поверхностной модификации. В частности, ученые из Советского союза [46], модифицировали поверхности синтетических каучуков водными растворами минеральных кислот,

минеральных окислителей, таких как перманганат калия и перхлорат натрия и галогениды, а исследователи из японской компании Nippon Zeon [47] проводили поверхностную обработку синтетических каучуков и ненасыщенных смол, алкил гипогалогенидами, такими как t-бутил гипохлорит и соединений, таких как соляная кислота содержащая активный водород и функциональную группу.

Существует также метод усовершенствования адгезии изделий из ПДЦПД к лакокрасочным изделиям. Он заключается в кратковременном воздействии на поверхность детали водными растворами гипохлорита натрия и перманганата калия и существенно повышает показатели адгезии [48].

Решающим молекулярная характеристический этого полимера является то, что он обладает высокой плотностью, обладая двойной связью на каждые пять атомов углерода

Молекулярная структура ПДЦПД в основном инертна и не способствует прикреплению других молекул или полимеров. Несмотря на то, что эти двойные связи имеют лишь незначительную активность, они могут быть активированы, чтобы присоединить другие функциональные группы, которые могут легко вступают в реакцию с малыми молекулами и другими полимерами образовывать прочные ковалентные связи.

В работах некоторых авторов [49,50] говорится о том, что химия поверхности, как правило, осуществляется либо путем составление органических монослоев, таких как тиолы на золоте или силоксаны на стекле, или рост одних полимеров на поверхностях других. Химия поверхностей должна быть четко определенной и управляемой, таким образом, чтобы конкретные функциональные группы, прикрепленные к поверхности материала могли реагировать с выбранными молекулами. Ввиду большой значимости четко определенной химии поверхности для таких областей, как хроматография, молекулярная биология, изучение биосенсоров, трибология и др., в сфере разработки методов контроля химии поверхности ведется множество исследований. В настоящее время составление органических монослоев на

полимерных поверхностях активно изучается. Исследования проводились с такими материалами как полидиметилсилоксан, полиметилметакрилат, поликапролактон, полилактид, полиэтилен и целлюлозы. При работе с этими полимерами имеется ряд сложностей.

ПДЦПД пока только начинает занимать достойное место в качестве опытного материала для химии поверхности. Ряд работ уже было написано по данной тематике. Бухмейзеру с сотрудниками, удалось полимеризовать ДЦПД внутри пористых сфер с помощью катализатора Граббса, а к остаточному катализатору на поверхности полимера привить цепочки другого высокомолекулярного соединения [51].

Боуден и Перринг опубликовали несколько работ по модификации поверхности ПДЦПД. В одной из работ описывается взаимодействие предварительно полученного ПДЦПД с Br_2 по двойным связям, а затем взаимодействие поверхностных алкил бромидов замещение амидами (см. рисунок 1.9). Причем, Br_2 способен мгновенно, за считанные секунды реагировать с двойными связями ПДЦПД. Эта реакция завершается получением новых С-Br связей на каждую двойную связь на поверхности полимера. На второй стадии полученный субстрат реагирует с аминами с замещением брома и связыванием аминов с поверхностью ПДЦПД. Амиды, также без труда реагируют с алкил бромидами, замещая атомы брома и образуя монослой. Эта реакция протекает через несколько часов. Это вполне эффективный метод с получением органических монослоев на поверхности ПДЦПД.

Использование Br_2 имеет и свои ограничения: он имеет высокое давление пара, малый размер молекулы, глубокое проникновение атомов брома в массу полимера.

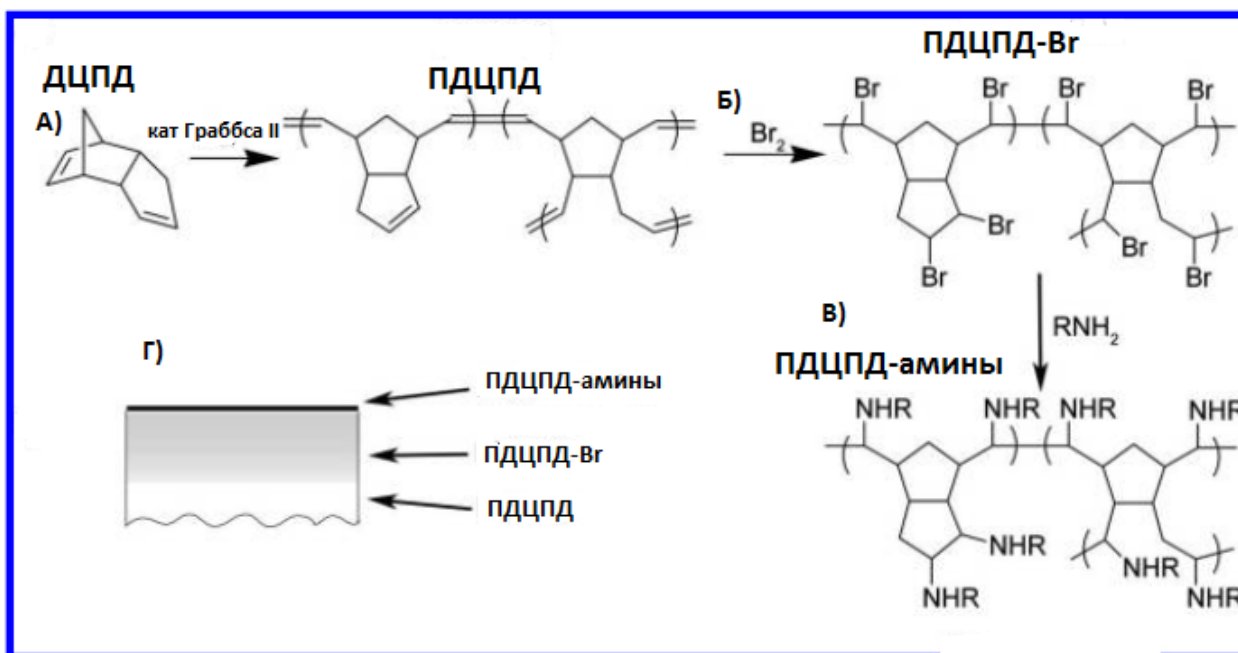


Рисунок 1.9 - Функционализация поверхности ПДЦПД

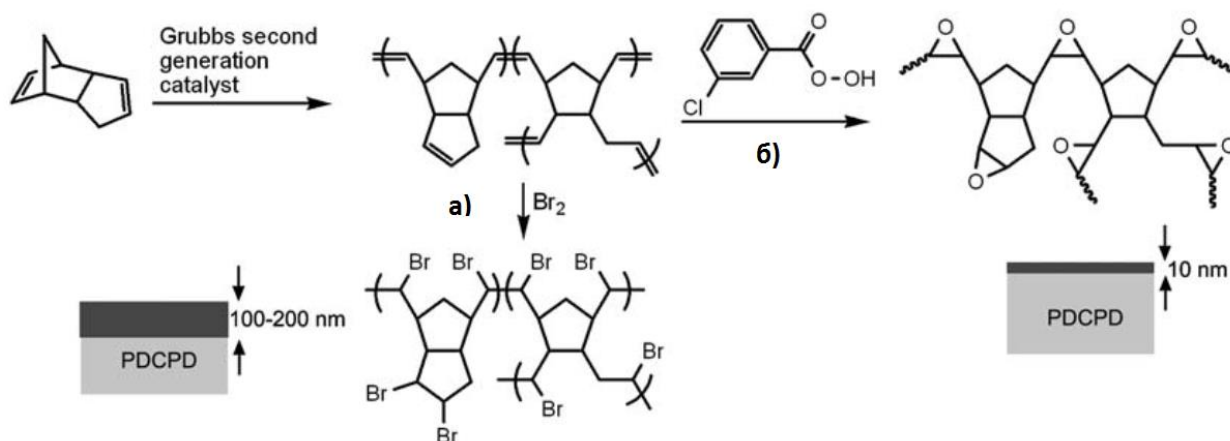


Рисунок 1.10 - Диффузия и взаимодействие с поверхностью ПДЦПД:

а) газообразного Br_2 ; б) мета-хлоропероксибензойной кислоты.

Реакция между двойными связями полимера и Br_2 происходит моментально и не поддается контролю, это приводит к бромированию фактически всех двойных связей в толще полимера до 200 нм (см. рисунок 1.10 а), что изменяет его физические свойства. А при более длительном времени проведения реакции материал становится хрупким, шероховатым и приобретает темную окраску.

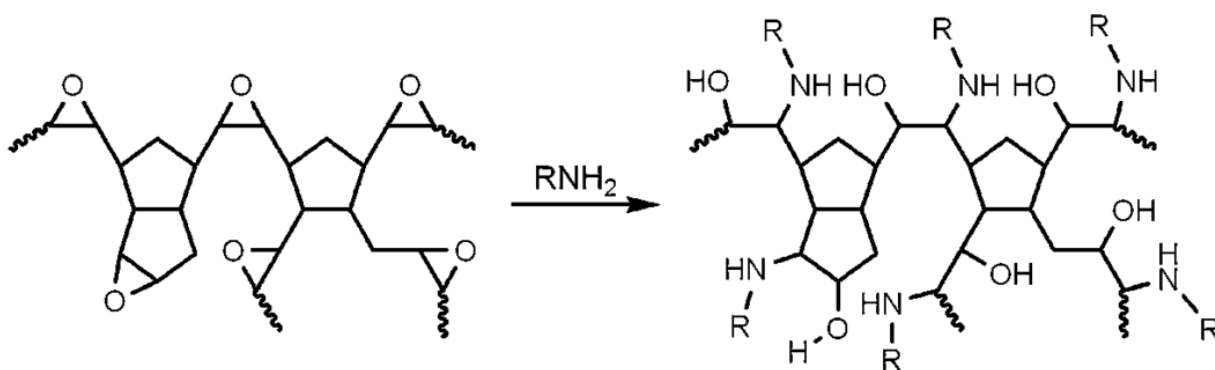


Рисунок 1.11. Реакция эпоксидов на поверхности ПДЦПД с аминами.

В другой своей работе Боуден и Перринг проводили реакцию ПДЦПД с мета-хлоропероксибензойной кислотой (МСПВА), которая реагирует с ненасыщенными связями полимера с образованием эпоксидов. Этот способ позволяет модифицировать поверхностный слой ПДЦПД толщиной до 10 нм, что имеет преимущество в сравнении предыдущим способом.

В свою очередь, эпоксиды имеют преимущество, так как они более стабильны и обладают высокой реакционной способностью к различным кислородсодержащим нуклеофилам, к аминам, азидам, тиолам. Реакции между этими нуклеофилами и эпоксидами позволяют с высоким выходом вводить различные функциональные группы на поверхности ПДЦПД. Примером такой реакции служат гомогенные реакции между аминами и эпоксидами также успешно проходящие за считанные секунды, позволяющие вводить аминогруппы на поверхность ПДЦПД (см. рисунок 1.11).

Если сравнивать первый и второй методы построения монослоев на поверхности ПДЦПД, то они имеют как свои достоинства, так и недостатки. Молекула МСПВА значительно больше молекулы Br_2 и имеет малое давление паров, его диффузия происходит значительно медленнее и реакция осуществляется лишь ненасыщенными связями вблизи поверхности полимера, что позволяет не воздействовать на его физические свойства. Однако, этот метод не приводит к формированию плотного монослоя на поверхности полимера. Из-за специфической структуры получаемого полимера большая часть его поверхности не способна реагировать с МСПВА, а каждый образованный эпоксид реагирует лишь с одним полученным амином, в отличие

от работы где ПДЦПД реагировал с Br_2 , с образованием активных С-Br связей. Через каждую из которых к поверхности присоединяли по два амина. Можно посчитать, что после реакции с бромированной поверхностью полимера на ней расположились вдвое больше аминогрупп, чем после реакции с эпоксицированной поверхностью. Это недостатки связаны с ограничениями самого материала. Однако эпоксицирование поверхности ПДЦПД с помощью МСРВА открывает множество возможностей по введению различных молекул и функциональных групп в поверхность этого материала, и при этом сохранять физические свойства самого полимера.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования были образцы для испытаний, изготовленные из ПДЦПД, для получения которых смесь на основе ДЦПД полимеризовали с помощью катализатора Ховейды-Граббса II с получением пластин из ПДЦПД. Затем с помощью специального оборудования из этих пластин изготавливались испытательные образцы, в соответствии с действующими стандартами. После этого эти образцы разделялись на три типа: одни подвергались немедленному испытанию для определения физико-механических показателей; другие подвергались воздействию специальных веществ на поверхность образцов и уже потом испытывались; третьи после воздействия химических веществ на поверхность полимера подвергались УФ-облучению, а следом и физико-механическим испытаниям

2.1 Материалы и реактивы

2.1.1 Дициклопентадиен

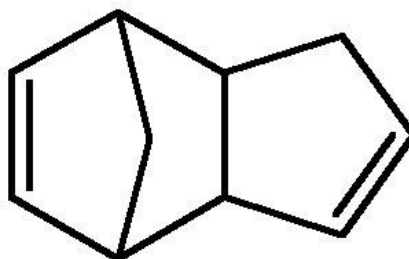


Рисунок 2.1. Формула молекулы ДЦПД

Дициклопентадиен — бесцветное, кристаллическое вещество с химической формулой $C_{10}H_{12}$ (см. рисунок 2.1). ДЦПД обладает резким запахом камфоры. Хорошо растворим [4] в этаноле, толуоле, ацетоне, диэтиловом эфире и уксусной кислоте. Основные характеристики ДЦПД приведены в таблице 3, более подробная информация о свойствах ДЦПД содержится в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Основные физические свойства ДЦПД [4]

Физическое свойство	Показатель
$t_{\text{(кип)}}, ^\circ\text{C}$ при норм. Давлении	169,8
Плотность, г/см^3 при 35°C	0,97
$t_{\text{(пл.)}}, ^\circ\text{C}$	32,5

Молярная масса, г/моль	132,2
------------------------	-------

2.1.2 Катализатор Ховейды-Граббса

В качестве инициатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения 1–(1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден) дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметил) рутения (см. рисунок 2.2). Представляет собой зеленый порошок. Основные характеристики приведены в таблице 2.2.

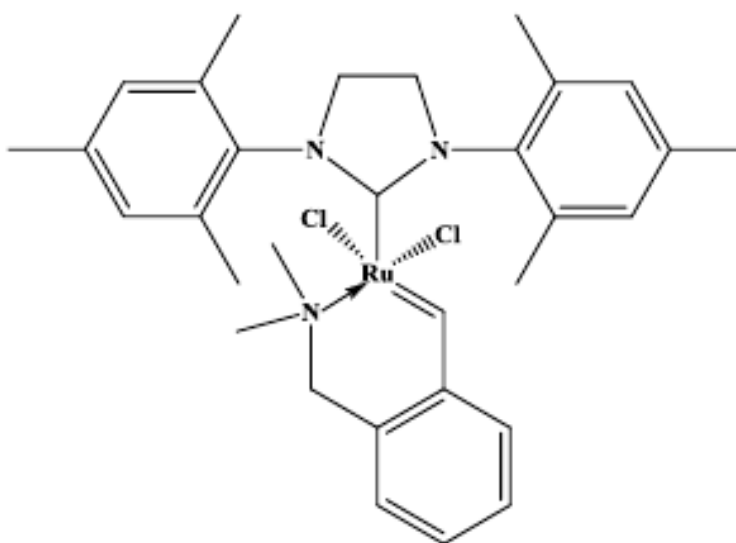


Рисунок 2.2 - Катализатор Ховейды-Граббса II

Таблица 2.2 – Основные характеристики катализатора Ховейды-Граббса

II

Химическая формула	$C_{31}H_{38}Cl_2N_2ORu$
Молярная масса, г/моль	626,62
$t_{(плav.)}$, °C	216-220

2.1.3 Антиоксидант Агидол-1

Ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) – имеет торговые наименования Агидол-1 и ВНТ.

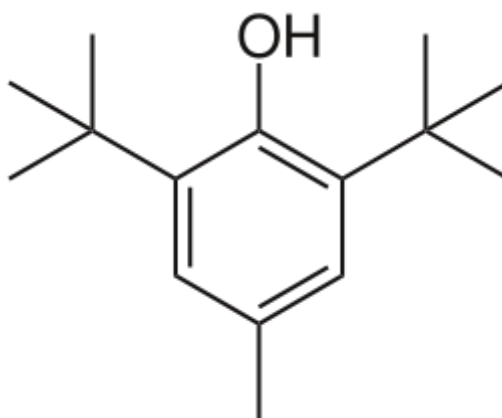


Рисунок 2.3 - Структурная формула ионола (Агидол-1)

Ионол относится к классу фенолов (см. рисунок 2.3) и характеризуется как липофильное органическое вещество. Данное вещество широко используется в химической промышленности, в качестве антиоксиданта, для различных назначений. Технический Агидол-1 – порошок желтого цвета, применяемый в качестве антиоксиданта в производстве пластмасс, синтетических каучуков, смазочных масел, а также пищевых продуктов. Также служит для получения различных пространственно затрудненных фенолов, многие из которых также применяются в промышленности в качестве антиоксидантов.

Агидол-1 хорошо растворим в ацетоне, бензоле, некоторых спиртах изопентане, сложных эфирах и жирах. Не растворим в воде и растворах едкого натра. Основные характеристики указаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Основные характеристики Агидол-1

Химическая формула	$C_{15}H_{24}O$
Молярная масса г/моль	220,35
Плотность, г/см ³	1,048
$t_{(плав.)}$, °C	69-73
$t_{(кип.)}$	265 °C

Все пероксокислоты и многие кислородсодержащие кислоты (азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , марганцовая $HMnO_4$, хромовая H_2CrO_4 , хлорноватистая $HClO$ и др.) — сильные окислители. Окислительная активность этих кислот в

водном растворе выражена сильнее, чем у их солей; при том окислительные свойства сильно ослабевают при разбавлении кислот (например, свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты). Исключение составляет азотная кислота и её соли, проявляющие сильно выраженные окислительные свойства вне зависимости от разбавления раствора. Такое поведение связано с особенностями строения молекулы HNO_3 .

2.1.4 Серная кислота

Серная кислота H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота — тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха, с кислым «медным» вкусом. Основные свойства указаны в таблице 2.4. Серная кислота в концентрированном виде при нагревании — довольно сильный окислитель.

Таблица 2.4 - Основные свойства H_2SO_4

Химическая формула	H_2SO_4
Молярная масса г/моль	98,08
Плотность, г/см ³	1,835
Кинемат. вязкость см ² /с	15,01
$t_{\text{(плав.)}}$, °C	10,38
$t_{\text{(кип.)}}$, °C	279

2.1.5 Соляная кислота

Соляная кислота (также хлороводородная, хлористоводородная кислота, хлористый водород) — раствор хлороводорода (HCl) в воде, сильная одноосновная кислота, ее основные свойства указаны в таблице 2.5. Бесцветная, прозрачная, едкая жидкость, «дымящаяся» на воздухе. Максимальная концентрация при комнатной температуре равна 38% по массе.

Таблица 2.5. Основные свойства HCl

Химическая формула	HCl
Молярная масса г/моль	36,46
Плотность, г/см ³	1,19
$t_{\text{(плав.)}}$, °C	-30
$t_{\text{(кип.)}}$, °C	48

2.1.6 Азотная кислота

Азотная кислота (HNO_3) — сильная одноосновная кислота, основные свойства указаны в таблице 2.6. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы.

Таблица 2.6 - Основные свойства HNO_3

Химическая формула	HNO_3
Молярная масса г/моль	63,012
Плотность, г/см ³	1,513
$t_{\text{(плав.)}}$, °C	-41,59
$t_{\text{(кип.)}}$, °C	82,6

2.1.7 Гидроксид натрия

Гидроксид натрия (NaOH) – неорганическое соединение, имеющее также названия едкий натр, каустик и каустическая сода, основные свойства перечислены в таблице 2.7. Представляет собой белое твёрдое вещество, доступное обычно в виде шариков, гранул или хлопьев. Гидроксид натрия имеет сильные гигроскопичные свойства и способен активно поглощать пары воды из воздуха. Гидроксид натрия (едкая щёлочь) — сильное химическое основание (к сильным основаниям относят гидроксиды, молекулы которых полностью диссоциируют в воде).

Таблица 2.7 - Основные свойства гидроксида натрия

Химическая формула	NaOH
Молярная масса г/моль	39,9
Плотность, г/см ³	2,13
$t_{\text{(плав.)}}$, °C	323
$t_{\text{(кип.)}}$, °C	1403

Гидроксид натрия хорошо растворим в воде, во время реакции выделяется большое количество тепла. Образуется приблизительно 50% водный раствор гидроксида натрия.

Его используется во многих отраслях промышленности, в основном в качестве сильного основания в производстве целлюлозы и бумаги, текстиля, питьевой воды, мыла и моющих средств, а также для очистки сточных вод.

Гидроксид натрия способен вступать в реакции со следующими веществами: с кислотами, амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, с растворами солей, с некоторыми неметаллами (фосфором, серой и др.), с галогенами (с хлором), с эфирами и амидами, с жирами (реакция омыления), с многоатомными спиртами

2.2 Методики исследований

2.2.1 Очистка мономера ДЦПД

В работе использовался мономер фирмы Uniwise (Китай) заявленная чистота 95%. Для получения материала из ПДЦПД обладающего достаточно высокими свойствами, принципиально важно чтобы полимеризуемый ДЦПД имел достаточно высокую чистоту. Так как используемый мономер изначально имеет относительно высокое количество примесей, а также подвергался атмосферному воздействию во время хранения, необходимо дополнительно проводить стадию очистки мономера.

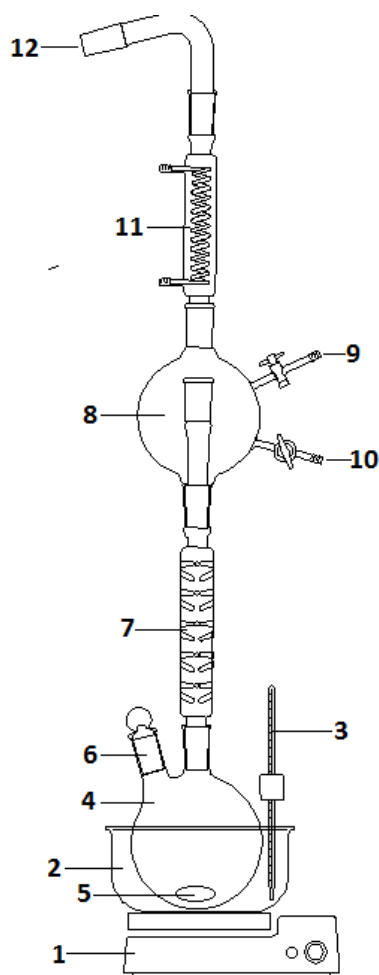


Рисунок 2.4 - Установка для очистки ДЦПД способом вакуумной дистиляции

Для процесса очистки специально была собрана установка (см. рисунок 2.4), состоящая из плитки с электромагнитным перемешиванием (1), на которую устанавливается масляная баня (2), снабженная термометром (3). В масляную баню помещалась двухлитровая трехгорлая колба (4) с магнитной мешалкой (5). В основное горло колбы вставлялась колонка (7), наполненная стеклянными кольцами, выше располагалась приемная колба (8) конструкции с двумя кранами (один служит для слива очищенного мономера (10), а другой (9) для подведения азота). В основное горло приемной колбы вставлялся обратный холодильник (11) с отводом (12) для присоединения шланга вакуумного насоса. Некоторые узлы установки снабжены теплоизоляцией, для предотвращения теплопотерь.

Процесс очистки ДЦПД проходил следующим образом. На первой стадии проводилось кипячение ДЦПД в присутствии металлического натрия. Металлический натрий брался из расчета 0,1% по массе. Функция этой операции заключается в том, что натрий взаимодействует с оксидами и пероксидами образовавшимися при транспортировке и хранении ДЦПД, с образованием смолистого остатка оседающего на дно и пека. Процесс так называемой «варки» с натрием проходит при температуре 110-120 °С, т.к. температура плавления натрия 98 °С, нормальном давлении интенсивном перемешивании. Продолжительность процесса 3-4 часа. Этот процесс целиком протекал в атмосфере инертного газа азота. Получается смолообразная масса, которой дают остыть.

Затем на второй стадии, при помощи насоса создавалось разрежение в 4,5-5 кПа (45-50 мбар), и постепенно поднимали температуру в бане с 70 до 100 °С. Перегонная колонка позволяет более эффективно разделять поднимающиеся пары. Где-то в районе 85-94 °С собирают первую фракцию, которая может содержать некоторое количество примесей, поэтому работе ее не используют. Она составляет приблизительно десятую часть от загруженного мономера. При температуре 95-100 °С собирается основная фракция перегонки. После завершения процесса вакуумной дистилляции в кубовом остатке должно оставаться приблизительно 10-20% от массы изначально загруженного вещества.

2.2.2 Тримеризация дициклопентадиена

Установка для проведения тримеризации состояла из следующих основных частей: 1) плитка с электромагнитным перемешиванием; 2) масляная баня, наполненная ПМС-100; 3) термометром в бане; 4) двухгорлой колбы на литр; 5) магнитной мешалки и 6) обратного холодильника.

После перегонки ДЦПД отправлялся на тримеризацию. ДЦПД заливался через боковое горлышко перегонной колбы, установки для тримеризации (см. рисунок 2.5).

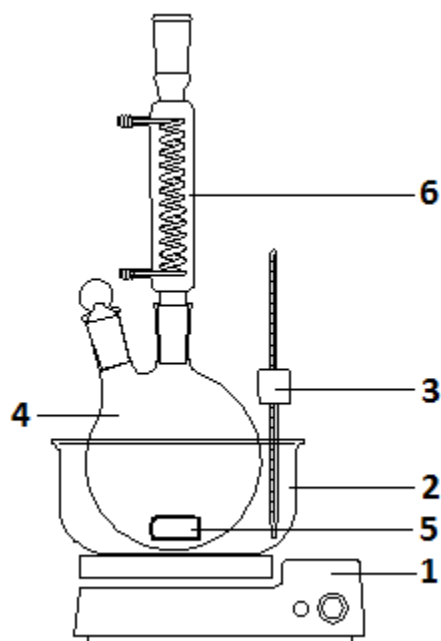


Рисунок 2.5 - Установка для тримеризации ДЦПД

Затем при интенсивном перемешивании температура постепенно поднималась со 100 до 170 °С. ДЦПД начинал кипеть и скапывать из обратного холодильника назад в реакционную смесь. После достижения 170 °С смесь кипела на протяжении 2 часов. Весь процесс протекал в токе азота. В результате этого процесса получалась глицеринообразная жидкость, в которой содержание ТЦПД составляло от 3-5% по массе. Полученная смесь не застывала при комнатной температуре, что делало ее более удобной в обращении, чем обыкновенный ДЦПД. Перед хранением в смесь вносили 0,1% стабилизатора Агидола-1.

После окончания тримеризации проводился анализ полученного мономера на ГХ-МС

Таблица 2.8. Содержание компонентов в полимеризационной смеси

Компонент	Концентрация, %
Эндо-ДЦПД	85-90
ТЦПД	6-8
ЦПД	3-4
Экзо-ДЦПД	Менее 1

2.2.3 Полимеризация ДЦПД

Полимеризации ДЦПД осуществлялась в алюминиевой полимеризационной форме (см. рисунок 2.6), нагрев в которой осуществлялся циркулирующим по каналам внутри формы, теплоносителем. В качестве теплоносителя использовалось силиконовое масло ПМС-100. Нагрев и циркуляция масла осуществлялся по патрубкам с помощью двух термостатов.



Рисунок 2.6 - Полимеризационная форма

Для подготовки смеси для полимеризации ДЦПД с тримером смешивали 0,1% по массе Агидола-1 и вносили дозатором раствор 2,5% катализатора Ховейды-Граббса в толуоле. Соотношение мономера к катализатору было стабильным и составляло 1:15,000. Все операции с мономером осуществлялись в атмосфере азота (см. таблицу 2.9).

Таблица 2.9 - Стандартная рецептура для полимеризации

ДЦПД+ТЦПД	400 мл
Агидол	0,4 гр
Кат. Ховейды-Граббса	0,027 гр
Толуол	1 мл

После приготовления смеси происходила ее заливка в форму, и там пластина формовалась при определенных температурных режимах.

Таблица 2. 10 - Стандартный температурный режим полимеризации

Этап	t° верх/низ, °C	Время, мин
I	70/70	На момент заливки
II	110/120	40
III	140/150	40

Процесс полимеризации в общей сложности продолжался около двух часов. После остывания формы из нее извлекалась пластина из ПДЦПД. Затем пластина обрабатывалась на фрезерном станке Roland EGX-350 Desktop Engraver и из нее изготавливались образцы для физико-механических испытаний, о которых подробно будет рассказано ниже.

1.4 Физико-механические испытания полимеров

Важнейшими свойствами для любого полимерного материала являются его эксплуатационные характеристики, которые в первую очередь важны для конструкторов и производителей полимерной продукции. Особое место среди эксплуатационных характеристик полимерных материалов отводится физико-механическим свойствам, поскольку практически во всех областях применения продукция из полимеров подвергается тем или иным силовым нагрузкам.

К механическим свойствам полимеров относится комплекс свойств, определяющих их механическое поведение при действии внешних сил, их можно подразделить подразделяются на два типа: деформационные и прочностные свойства. К деформационным свойствам полимеров относятся упругость и эластичность, а к прочностным- прочность, предельную деформацию, долговечность и т.п.

В образце во время его эксплуатации могут возникать растягивающие, сжимающие напряжения и их комбинация, ударные нагрузки и т.п. Поэтому стандартными типами испытания пластиков являются испытания на изгиб, растяжение и для определения их ударной вязкости.

2.2.4 Испытания на изгиб

Результаты испытания полимеров на статистический изгиб интересуют прежде всего конструкторов и производителей, поскольку прочность на изгиб демонстрирует способность материала противостоять воздействию

изгибающих сил приложенных перпендикулярно оси образца. При изгибающему воздействию в образце возникает сложная комбинация из изгибающих и сжимающих напряжений (см. рисунок 2.7) [52].



Рисунок 2.7 - Напряжения, возникающие под действием изгибающей нагрузки

Основным методом для определения сопротивления образца изгибающему является метод трехточечного нагружения или метод статистического изгиба. Сущность метода заключается в том, что на образец - в виде бруска прямоугольного поперечного сечения - свободно лежащего на двух опорах воздействует напряжение изгибающего наконечника строго по середине между опорами. Опоры и наконечник должны иметь радиус кривизны, чтобы избежать их внедрения в образец.

Метод настоящего стандарта [53] применим к следующим материалам:

- термопластичным материалам для формования и экструзии, включая ненаполненные, наполненные, упрочненные композиции; жесткие термопластичные листы;
- термореактивным материалам для формования, включая наполненные и упрочненные композиции и листы из термореактивных материалов.

Испытания на изгиб более пригодны для жестких и хрупких пластмасс, имеющих малые прогибы при разрушении, и менее пригодны для мягких и вязко-эластичных пластмасс.

Данный стандарт предусматривает использование образцов для испытания, которые могут быть отформованы различными методами [53], или изготовлены механической обработкой из готовых изделий, полуфабрикатов, таких как слоистые пластики и листы, полученные экструзией или литьем без давления.

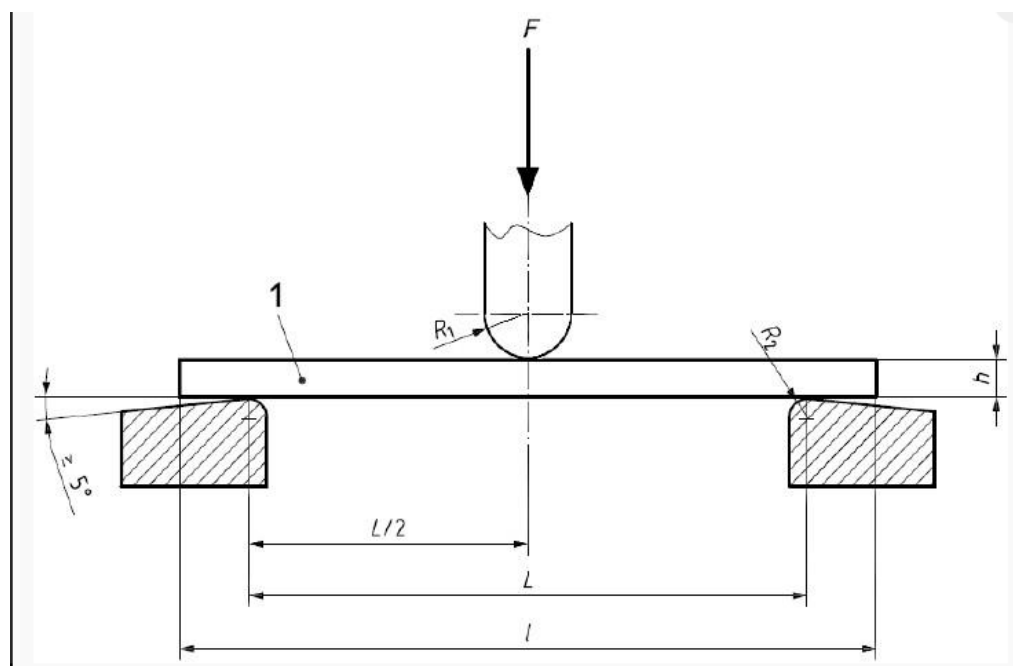


Рисунок 2.8 - Радиус кривизны опор и наконечника

Радиус наконечника (r_1) и краев опор (r_2) (см. рисунок 2.8) должны иметь следующие размеры в миллиметрах:

$$r_1 = (5 \pm 0,1);$$

$$r_2 = (0,5 \pm 0,2) \text{ (при толщине образца до 3 мм);}$$

$$r_2 = (2,0 \pm 0,2) \text{ (при толщине образца свыше 3 мм).}$$

Метод используют для изучения поведения образцов пластмасс для испытания при изгибе и для определения прочности при изгибе, модуля упругости при изгибе и других показателей, отражающих зависимость изгибающего напряжения от относительной деформации при изгибе, полученную при определенных условиях.

Модуль упругости при изгибе рассчитывается по углу наклона прямой линии, представляющей собой зависимость напряжения от деформации в

области малых деформаций. Он рассчитывается как отношение изменения напряжения к соответствующему изменению деформации. Процедура определения модуля упругости при изгибе совершенно такая же, как и описанная выше для определения модуля упругости при растяжении.

Испытание проводят на испытательной машине, обеспечивающей равномерную скорость движения нагружающего наконечника и опор и позволяющей проводить измерения показателей с погрешностью $\pm 1\%$, а прогиба $\pm 2\%$. Рекомендуется использовать опоры с регулируемым расстоянием.

Так как образцы полученные, кондиционируемые и испытываемые при различных условиях, на различной аппаратуре могут а дать несопоставимые результаты испытаний. Также для того чтобы обеспечить прецизионность очень важно располагать точной информацией о геометрических параметрах образца, о его ширине и толщине. Для этого образец измеряют микрометром в точках, находящихся на расстоянии ± 2 мм от центра образца, с использованием микрометра [54], обеспечивающего измерение с погрешностью $\pm 0,01$ мм для толщины и $\pm 0,02$ для ширины.

В качестве геометрических параметров рекомендуется придерживаться следующих данных.

Таблица 2.11 - Геометрические параметры рекомендуемого типа образцов

Длина(L)	80 ± 2
Ширина (b)	$10,0 \pm 0,2$
Толщина(h)	$4,0 \pm 0,2$

Рекомендуемый образец может быть изготовлен прессованием или методом литья под давлением [55,56] или механическим способом из центральной части многоцелевого образца для испытания по стандарту.

После изготовления образца требуется провести его кондиционирование, следует использовать наиболее подходящие условия кондиционирования, приведенные в стандарте [53].

Перед проведением испытания измеряют ширину b образцов с погрешностью $\pm 0,1$ мм или менее и толщину h с погрешностью $\pm 0,01$ мм в

центре образца. Рассчитывают среднюю толщину h_{cp} для испытываемых образцов данной партии. Образцы, толщина которых отличается от средней толщины образцов данной партии более чем на 2%, следует отбраковать и заменить другими, выбранными из партии.

Для проведения испытания на изгиб применяют универсальные испытательные машины, с помощью которых можно проводить тесты во всем диапазоне скоростей перемещающегося захвата, а ошибка измерений не будет превышать 1% от показаний верхней шкалы прибора [52].

В результате проведенных испытаний устанавливаются следующие показатели: изгибающее напряжение, относительная деформация при изгибе, модуль упругости при изгибе, значение прогиба в момент разрушения или изгибающее напряжение при заданной величине прогиба, если материал не разрушается при ней.

2.2.5 Испытание на растяжение

Испытания на растяжение, в широком смысле этого термина, представляют собой оценку способности материала противостоять действию приложенных нагрузок и возможность растягиваться до разрушения. Модуль упругости при растяжении характеризует жесткость материала. Эта величина может быть определена из диаграммы зависимости напряжения от деформации.

Сущность метода заключается в растяжении испытуемого образца с установленной скоростью деформирования, при котором определяют показатели. Образец в испытательной машине располагается в вертикальном положении, зажимы должны обеспечивать безусловное отсутствие проскальзывания образца [52]. После того, как выбрана подходящая скорость, машина запускается. По мере растяжения сопротивление деформированию возрастает, что фиксируется датчиком усилия. Усилия записываются как функции времени. В некоторых машинах предусмотрена фиксация максимального усилия (пика усилия), достигнутого в процессе испытания.

Растяжение продолжается, пока не наступит разрушение образца. При этом фиксируется усилие в момент разрушения. Далее рассчитываются значения прочности, отвечающие пределу текучести и разрушению.

Модуль упругости и удлинение при разрыве находят из диаграммы зависимости напряжения от деформации.

Перед испытанием толщину и ширину образцов определяют в трех местах.

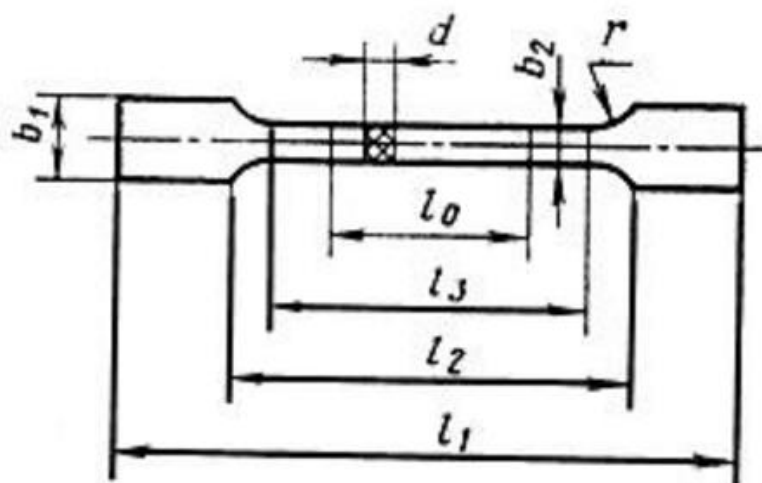


Рисунок 2.9 - Образец для испытания на растяжение, указанный в приложении 3 к стандарту [55].

Образец для испытаний имеет следующие параметры, указанные в таблице 2.12.

Таблица 2. 12 - Геометрические параметры образца, для испытания на растяжение приложение 3 стандарта [57]

Наименование показателя	Значение, мм
Общая длина l_1 , не менее	80
Ширина головки b_1	$11 \pm 0,2$
Длина рабочей части l_3	$40 \pm 0,5$
Ширина рабочей части b_2	$5 \pm 0,2$
Радиус закругления r	$6 \pm 0,2$
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце l_2	52 ± 1
Толщина рабочей части d	1-4
Расчетная длина l_0	$25 \pm 0,5$

Перед испытанием необходимо измерить ширину и длину образцов, при этом прибор должен обеспечить погрешность измерений не более 0,01 мм [54] и не должен оказывать излишнее механическое воздействие на измеряемый образец. толщину и ширину образцов измеряют в трех местах, в середине и на расстоянии 5 мм от меток. Из полученных значений вычисляют средние арифметические величины, по которым вычисляют начальное поперечное сечение A_0 . Образцы, у которых минимальное и максимальное значения толщины или ширины различаются более чем на 0,2 мм, не испытывают. После измерения на образец наносят метки, которые соответствуют показателем расчетной длины l_0 , изображенной на рисунке 2.9.

Образцы закрепляют в зажимы испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок зажимов таким образом, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали между собой и направлениям движения подвижного зажима. Зажимы равномерно затягивают, чтобы исключалось скольжение образца в процессе испытания, но при этом не происходило его разрушения в месте закрепления.

В результате проведенных испытаний получают значения прочности при растяжении, при разрыве, предела текучести при растяжении.

2.2.6 Испытание для определения ударной вязкости

Сопротивление ударным нагрузкам обуславливается суммарной пластичностью полимерного материала, то есть способность материала поглощать энергию деформирования. Эта энергия представляет собой меру пластичности, чем она выше, тем пластичнее материал, чем ниже - тем материал более хрупкий.

Одним из основных типов испытаний для определения ударной вязкости является испытания с помощью маятникового копра. К данному типу испытаний относятся методы по Изоду-Шарпи, отличие данных методов в вертикальном и горизонтальном способах закрепления испытательного образца соответственно. Данные методы служат для определения относительной

чувствительности стандартного образца к удару, наносимому с помощью падающего маятника, затраченной энергии, чтобы разрушить образец, инициировать возникновение трещины и ее распространению по всему сечению и отбрасыванию отломившейся от закрепленной части образца [52]. Энергией, расходуемой на трение и создание колебаний аппаратуры, обычно пренебрегают при подсчете результатов испытаний.

Для испытания по методу Изода образец закрепляется консольно, удар маятника приходится поперек расположения образца, на котором делается надрез, способствующий концентрации напряжения, что приводит к хрупкому разрушению образца по всему сечению, также наличие надреза практически исключает появление пластических деформаций. Однако материалы имеют различную чувствительность к надрезу, что может сказаться на результатах испытаний.

Образцы для испытаний на удар могут изготавливаться формованием (методом литья под давлением, прессованием и др.), либо изготавливаться механической обработкой. например вырезаться из листовых заготовок. Для испытания применяют образцы четырех типов с надрезами двух типов (А и В).

Таблица 2. 13 - Геометрические параметры образцов для испытания по методу Изода.

Тип образца	Длина L, мм	Толщина s	Ширина b
1	63,5±2,0	12,7±0,2	3,2±0,2
2	63,5±2,0	12,7±0,2	6,4±0,2
3	63,5±2,0	12,7±0,2	12,7±0,5
4	80,0±2,0	10,0±0,2	4,0±0,2

Тип образца и надреза избирается согласно требованиям к проведению испытания, а также нормативно-технической документации на конкретную продукцию (рисунок 2.10).

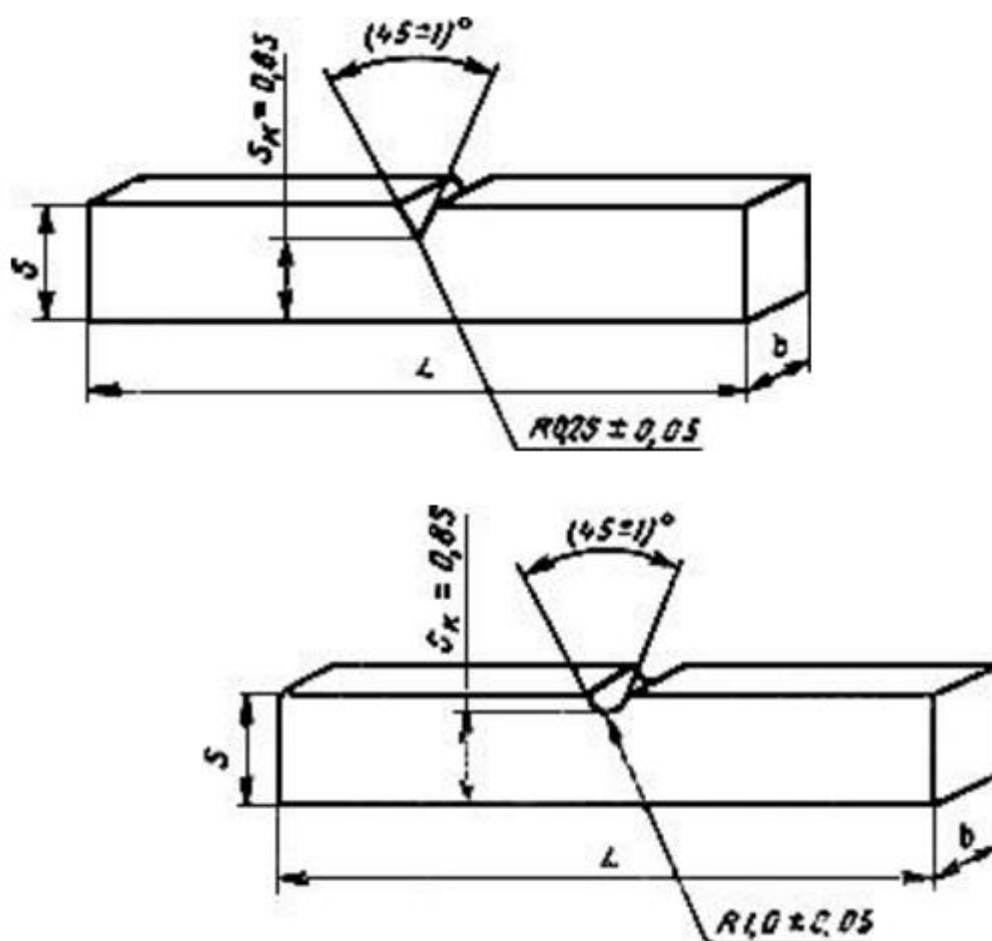


Рисунок 2.10 - Типы надрезов применяемые для испытания по Изоду

Образцы для испытания должны иметь гладкую и ровную поверхность и не должны иметь видимых дефектов.

В качестве основной аппаратуры для испытания используются маятниковые копры которые оснащены платформой, на которой располагаются образцы и маятника с бойком, а также блок для автоматической обработки результатов. Маятник установлен на антифрикционном подшипнике. Для испытания образцов с различной жесткостью на маятник могут дополнительно навешиваются грузы.

Для проведения испытания образец устанавливается в зажиме таким образом, чтобы его плоскость имела перпендикулярную ориентацию по отношению к направлению соприкосновения с бойком маятника.

Далее маятник устанавливается в верхнем исходном положении и затем высвобождается, нанося удар по образцу, разрушая его и продолжая движение.

В результате чего получаются данные об ударной вязкости, скорости движения маятника и затраченной энергии.

Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech AI7000M (Япония), а также маятниковом копре GT-7045-HML(Япония). Данное оборудование полностью соответствует большинству стандартов, в том числе и тем, что использовались в работе [54,57], которая представляет собой напольную двухколонную машину, обладающую максимальным усилием 2000 кгс. Она оснащена современной механикой и высокоточной электроникой, новейшие датчики сил и перемещения, внешний экстензометр для эластомеров, имеет интуитивный интерфейс и может быть оснащена температурными камерами тепла-холода. Подробнее технические характеристики данной машины указаны в таблице 2.14.

Таблица 2.14 - Технические характеристики универсальной испытательной машины Gotech AI7000M

Показатель	Значения
Максимальная нагрузка	10,20 кН
Единицы измерения	Кгс,фунт-с, Н, кН, кПа, Мпа
Длина хода траверсы(исключая захваты), мм	1100
Ширина рабочей зоны, мм	410
Диапазон скорости перемещения траверсы, мм/мин	0,0001~1000
Точность скорости испытания	$\pm 0,5\%$
Дискретность перемещения, мм	0,00004
Частота опроса датчиков	200 раз в секунду

Испытания на прочность при ударе производились на маятниковом копре UGT-7045-HML который работает со многими мировыми и отечественными стандартами [58]. Данный маятниковый копер представляет собой защитную станину с платформой, на которой расположено приспособление для установки образцов для испытания по методу Изода, так же есть возможность трансформировать его для испытания по методу Шарпи. Прибор так же оснащен маятником с возможностью менять грузы имеющие различную скорость и энергию удара, управление настройками и вывод полученных

результатов испытаний осуществляется с помощью электронным блоком управления с цветным сенсорным дисплеем на базе операционной системы Windows. Также возможно соединение с компьютером и/или вывод информации на самописец.

Таблица 2.15. Технические характеристики маятникового копра UGT-7045-HML

Показатель	Значение
Единицы измерения	Дж, кг-см, кг-м
Энергия удара, дж	Изод: 1;2.75; 5.5;7.5;11; 15; 22. Шарпи: 1;2.75; 5.5; 11, 25.
Начальный угол отклонения	150°
Точность определения угла	0,05°
Скорость удара м/с	Изод: 3,46; Шарпи: 2,9; 3,46; 3,8.
Точность определения энергии	0,01 Дж

2.2.7 Воздействие агрессивных сред на поверхность ПДЦПД

Воздействие агрессивны сред на поверхность ПДЦПД осуществлялось с целью создания модифицированного слоя на поверхности материала.



Рисунок 2.11 - Выдерживание образцов из ПДЦПД в агрессивных средах

Для проведения процесса образцы помещались в стеклянные пробирки с инертными к средам пробками, им присваивались шифры, затем растворы 30%

и в некоторых случаях концентрированных агрессивных сред вводили с помощью шприца в пробирки. После того, как завершилась время выдерживания, образец испытывался на соответствующий вид физико-механических испытаний. Результаты этих испытаний, для контрольных образцов и образцов, извлеченных из агрессивных, представлены в таблицах 2.16-2.44.

Таблица 2.16. Результаты испытания образцов не прошедших обработку агрессивными средами на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
1.3	1530,8	66,4	20	Нет
1.7	1520,7	66,5	20	Нет
1.4	1451,1	67,2	20	Нет
1.5	1497,5	63,6	20	Нет
1.6	1401,4	63,3	20	Нет
1.33	1507,3	63,4	20	Нет
2.2	1471,0	66,4	20	Нет
2.1	1365,7	62,9	20	Нет
2.3	1481,4	62,8	20	Нет
2.14	1513,6	64,4	20	Нет
2.15	1537,2	62,8	20	Нет
2.13	1423,4	64,1	20	Нет
3.3	1433,1	65,6	20	Нет
3.7	1313,1	62,7	20	Нет
3.8	1444,4	65,2	20	Нет
3.2	1344,2	65,9	20	Нет

Таблица 2.17. Результаты испытания образцов, не прошедших обработку агрессивными средами, на растяжение

Шифр Образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести МПа	Разрушение %
1.20	1741,5	51,8	30,0	14,8
1.16	1637,4	48,1	36,0	4,3
1.19	1686,7	50,6	32,1	4,5
1.22	1777,5	51,0	38,2	5,2
2.6	1524,5	51,6	31,0	113,26
2.8	1680,3	49,9	22,6	5,9
2.17	1636,9	48,2	35,9	10,1
2.18	1724,5	47,8	32,8	5,2

2.5	1613,7	51,5	31,8	7,4
2.7	1648	52,7	39,5	6,1
2.16	1631,3	48,9	36,5	6,4
3.11	1651,0	54,5	40,8	31,5
3.13	1778,7	51,1	34,8	109,5
3.15	1668,0	52,3	30,50	5,2
3.17	1649,8	51,7	38,8	20,6

Таблица 2.18. Результаты испытания образцов, не прошедших обработку агрессивными средами, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м ²
1.8	6,4
1.9	6,3
1.10	5,6
1.11	6,6
1.12	7,9
1.25	6,5
2.9	5,5
2.10	6,7
2.11	8,4
3.24	8,6
3.25	5,2
3.27	4,4
3.28	6,2

Таблица 2.19. Результаты испытания образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 15 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
9.11	1471,0	64,9	20	Нет
10.5	1589,3	69,3	20	Нет
10.27	1450,2	71,3	20	Нет
11.22	1374,9	69,6	20	Нет

Таблица 2.20. Испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 15 суток, на растяжение

Шифр	Модуль	Максимальная	Предел	Прогиб	Разрушение
------	--------	--------------	--------	--------	------------

образца	упругости МПа	нагрузка МПа	текучести МПа	мм	%
9.8	1655,2	68,1	34,2	20	5,2
10.10	1705,5	63,7	31,9	20	7,3
11.6	1698,8	65,2	33,2	20	6,3
11.8	1636,0	67,0	37,1	20	29

Таблица 2.21. Результаты испытания образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 15 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
9.19	4,2
10.21	2,7
9.22	3,2
9.24	3,5

Таблица 2.22. Испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 30 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости Мпа	Максимальная нагрузка Мпа	Прогиб мм	Разрушение
9.27	1550,2	66,8	20	Нет
10.4	1162,9	69,3	20	Нет
10.6	1490,6	70,9	20	Нет
11.20	1532,7	69,7	20	Нет

Таблица 2.23. Испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 30 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести МПа	Разруш %
9.4	1668,1	64,3	35,2	-
9.6	1673,6	62,1	26,6	10,6
11.3	1670,9	60,3	45,2	5,3
11,7	1676,9	63,7	31,9	7,7

Таблица 2.24. Результаты испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 30 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
8.19	3,7

9.21	2,6
9.15	2,6
10.23	-

Таблица 2.25. Результаты испытания образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 60 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб Мм	Разрушение
12.2	1475,2	71,1	20	Нет
12.3	1490,9	70,4	20	Нет
12.4	1427,1	67,4	20	Нет

Таблица 2.26. Испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 60 суток, на растяжение

Шифр Образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести Мпа	Разрушение %
12.13	1866,5	64,9	48,7	6,0
12.15	1676,6	63,7	46,9	5,6
12.16	1729	63,5	47,6	5,6
12.7	1751,9	65,5	49,1	5,5
12.33	1672,0	64,5	41,2	5,9

Таблица 2.26. Испытание образцов, прошедших обработку серной кислотой в течении 60 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
12.22	4,0
12.23	2,7
12.26	2,7
12.30	2,5

Таблица 2.27. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 15 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
11.21	1450,0	71,5	20	нет
10.26	1516,8	71,9	20	нет
11.18	1427,1	67,4	20	нет

9.28	1588,6	77,7	20	нет
------	--------	------	----	-----

Таблица 2.28. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 15 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести МПа	Разрушение %
11.2	1827,0	67,8	51	5,8
10.12	1648,9	69,2	52	6,1
9.2	1537,2	65,1	49	6,5
9.3	-	-	-	-

Таблица 2.29. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 15 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
9.20	2,6
10.15	2,6
9.13	2,5
10.25	2,5

Таблица 2.30. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 30 суток, на изгиб

Шифр бразца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
9.12	1447,4	67,4	20	Нет
9.29	1389,3	69,7	20	Нет
10.1	1546,8	76,2	20	Нет
11.16	1454,6	73,7	20	Нет

Таблица 2.31. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 30 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости Мпа	Максимальная нагрузка Мпа	Предел текучести Мпа	Разрушение %
9.5	1532,7	59,7	35	5,4
11.9	1669,1	61,5	34	6,4
11.13	1675,2	66,6	44	5,7
11.14	1641,2	56,4	-	-

Таблица 2.32. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 30 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м ²
8.21	-
9.23	2,5
10.18	2,6
10.24	2,1

Таблица 2.33. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 60 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб Мм
14.1	1542,4	69,9	20
14.2	1501,5	67,1	20
14.3	1425,8	71,9	20
14.4	1466,4	69,4	20

Таблица 2.34. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 60 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести Мпа
14.11	1610,0	61,4	39,8
14.14	1630,1	62,2	40,2
14.16	1630,3	64,5	35,1
14.21	1610,3	63,9	39,5

Таблица 2.35. Испытание образцов, прошедших обработку азотной кислотой в течении 60 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м ²
14.23	2,6
14.24	2,4
14.26	2,5
14.27	2,2

Таблица 2.36. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 15 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
9.10	1451,4	66,3	20	Нет
9.26	1471,2	69,6	20	Нет

10.28	1442,9	70,8	20	Нет
11.15	1473,4	69,8	20	Нет

Таблица 2.37. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 15 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести МПа	Разрушение %
9.1	1621,4	57,2	42,9	6,9
10.13	1670,1	61,2	28,0	7,2
11.12	1630,9	58,6	23,5	5,6
9.1	1656,2	54,2	24,2	-

Таблица 2.38. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 15 суток, по Изоду

Шифр Образца	Ударная вязкость кДж/м2
10.19	6,0
11.26	4,9
10.20	5,6
11.24	6,0

Таблица 2.39. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 30 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
10.3	1583,8	70,4	20	нет
10.7	1529,5	70,3	20	нет
10.7	1307,9	69,5	20	нет

Таблица 2.40. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 30 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости Мпа	Максимальная нагрузка Мпа	Предел текучести Мпа	Разрушение %
9.7	1729,2	56,4	29,1	-
10.8	1576,4	53,6	34,7	5,3
10.30	1554,3	55,0	31,5	29,7
11.1	1546,0	59,1	32,6	4,8
11.10	1746,1	60,5	40,0	9,4

Таблица 2.41. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 30 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
10.19	6,0
11.26	4,9
10.20	5,6
11.24	6,0

Таблица 2.44. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 60 суток, на изгиб

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
15.1	1474,3	71,8	20	Нет
15.3	1474,8	72,2	20	Нет
15.5	1480,2	72,5	20	Нет
15.6	1476,9	70,5	20	Нет

Таблица 2.45. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 60 суток, на растяжение

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Предел текучести МПа	Разрушение %
15.7	1624,6	57,9	33,1	-
15.8	1635,4	55,8	34,7	5,3
15.10	1622,2	59,5	31,5	29,7
15.11	1639,8	60,8	32,6	4,8
15.12	1624,1	58,5	40,0	9,4

Таблица 2.44. Испытание образцов, прошедших обработку гидроксидом натрия в течении 60 суток, по Изоду

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
15.14	3,7
15.17	3,1
15.18	5,3
15.22	2,7

2.2.8 УФ-облучение

Для проведения УФ-облучения образцы помещались на специальные подложки и помещались в ультрафиолетовую камеру. Где происходило воздействие на них УФ-излучения мощностью в 30W. После истечения срока выдерживания, образцы вынимались и испытывались на соответствующий вид физико-механических испытаний. Результаты воздействия УФ-облучения на контрольные образцы и образцы, извлеченные из агрессивных сред, приведены в таблица 2.45-2.51

Таблица 2.45. Испытание образцов по Изоду, не прошедших обработку агрессивными средами и подвергшимися УФ-облучению в течении 60 сут

Шифр образца	Ударная вязкость, кДж/м2
8.11	2,4
8.12	2,8
8.13.	2,4
8.14	2,9
8.16	3,4

Таблица 2.45. Результаты испытание по Изоду, образцов не прошедших обработку агрессивными средами и подвергшимися УФ-облучению в течении 60 сут

Шифр образца	Модуль упругости Мпа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
8.1	749,0	38,1	10	Да
8.2	882,8	37,7	9	Да
8.4	861,4	38,3	12	Да
8.6	858,8	38,9	9	Да
8.9	865,4	40,3	11	Да
8.10	843,5	-	-	Да

Таблица 2.46. Результаты испытания на изгиб образцов прошедших обработку в течении 60 суток в H₂SO₄ и подвергшимися УФ-облучению в течении 60 сут

Шифр Образца	Модуль упругости Мпа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб мм	Разрушение
--------------	----------------------	---------------------------	-----------	------------

16.2	1126,7	49,0	20	Нет
16.3	998,6	48,7	20	Нет
16.4	1020,0	47,6	16	Да
16.6	1000,8	47,9	20	Нет
16.9	1072,5	49,7	20	Нет

Таблица 2.47. Результаты испытания по Изоду образцов прошедших обработку в течении 60 суток в H₂SO₄ и подвергшимся УФ-облучению в течении 60 сут.

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м ²
16.12	3,7
16.15	4,6
16.16	4,2
16.17	4,9
16.18	4,2

Таблица 2.48. Результаты испытания на изгиб образцов прошедших обработку в течении 60 суток в HNO₃ и подвергшимся УФ-облучению в течении 60 сут.

Шифр образца	Модуль упругости МПа	Максимальная нагрузка МПа	Прогиб Мм	Разрушение
16.1	907,1	40,7	15	Да
16.5	957,0	41,5	17	Да
16.7	942,8	40,8	16	Да
16.8	892,7	40,9	16	Да
16.10	940,3	42,0	20	Нет

Таблица 2.49. Результаты испытания по Изоду образцов прошедших обработку в течении 60 суток в HNO₃ и подвергшимся УФ-облучению в течении 60 сут.

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м ²
16.11	5,5
16.13	3,7
16.14	3,8
16.15	2,9
16.17	3,7

Таблица 2.50. Результаты испытания на изгиб образцов прошедших обработку в течении 60 суток в NaOH и подвергшимся УФ-облучению в течении 60 сут.

Шифр	Модуль упругости	Максимальная	Прогиб	Разрушение
------	------------------	--------------	--------	------------

образца	МПа	нагрузка МПа	мм	
16.19	586,3	26,5	14	да
16.20	555,1	26,5	12	да
17.12	588,3	26,8	14	да
17.13	613,9	25,2	11	да
17.15	533,0	25,0	10	да

Таблица 2.51. Результаты испытания по Изоду образцов прошедших обработку в течении 60 суток в NaOH и подвергшимся УФ-облучению в течении 60 сут.

Шифр образца	Ударная вязкость кДж/м2
17.1	1,8
17.2	2,7
17.4	2,6
17.5	2,0
17.8	1,9

3 ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Обработка полидициклопентадиена агрессивными средами

При проведении обработки образцов полидициклопентадиена в агрессивных средах по методике, описанной в разделе 2.3, было замечено, что постепенно поверхностное окрашивание образцов становилось более насыщенным, переходя от слабо желтого окрашивания у исходного образца до желтого в NaOH, коричневого в HNO₃ и черного в H₂SO₄ (см. рис. 3.1-3.2).



Рисунок 3.1 – Изменение окраски образцов, после выдержки в агрессивных средах 15 суток

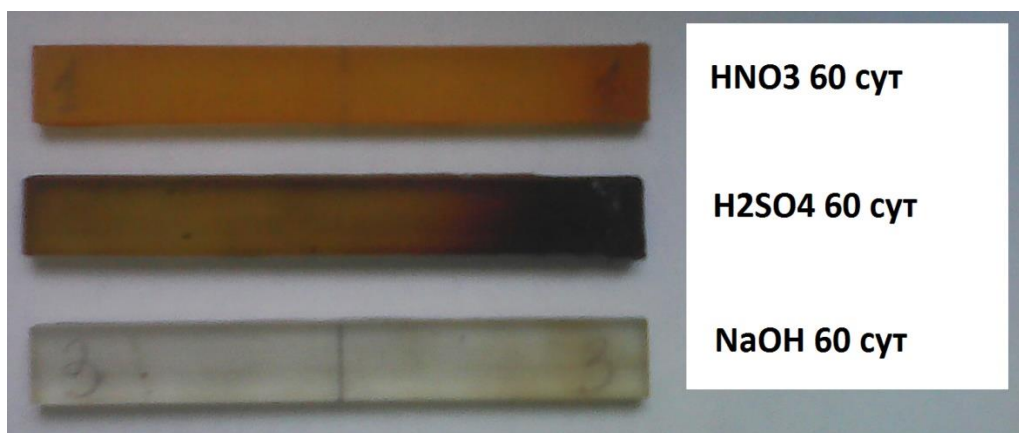


Рисунок 3.2 – Изменение окраски образцов после выдержки в агрессивных среда 60 суток

Проведенные исследования поверхностного слоя обработанных агрессивными средами образцов в ИК-диапазоне показали, что в тонком поверхностном слое ПДЦПД (толщина ≥ 50 нм) происходят существенные структурные и химические изменения материала (рис. 3.3-3.5).

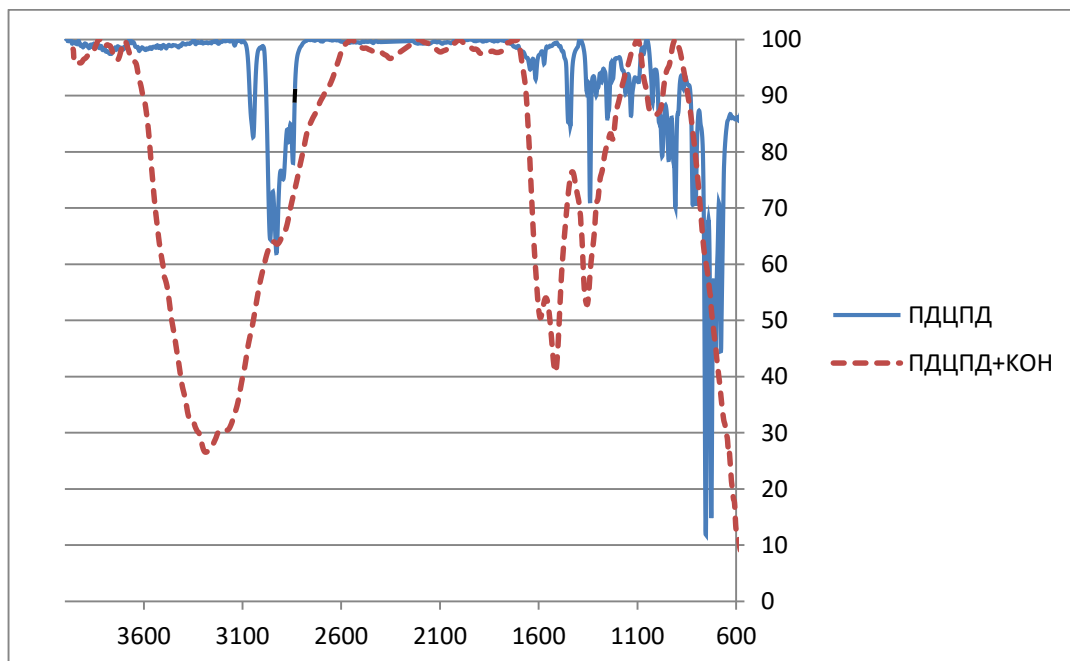


Рисунок 3.3 – ИК- спектр ПДЦПД и ПДЦПД после воздействия КОН

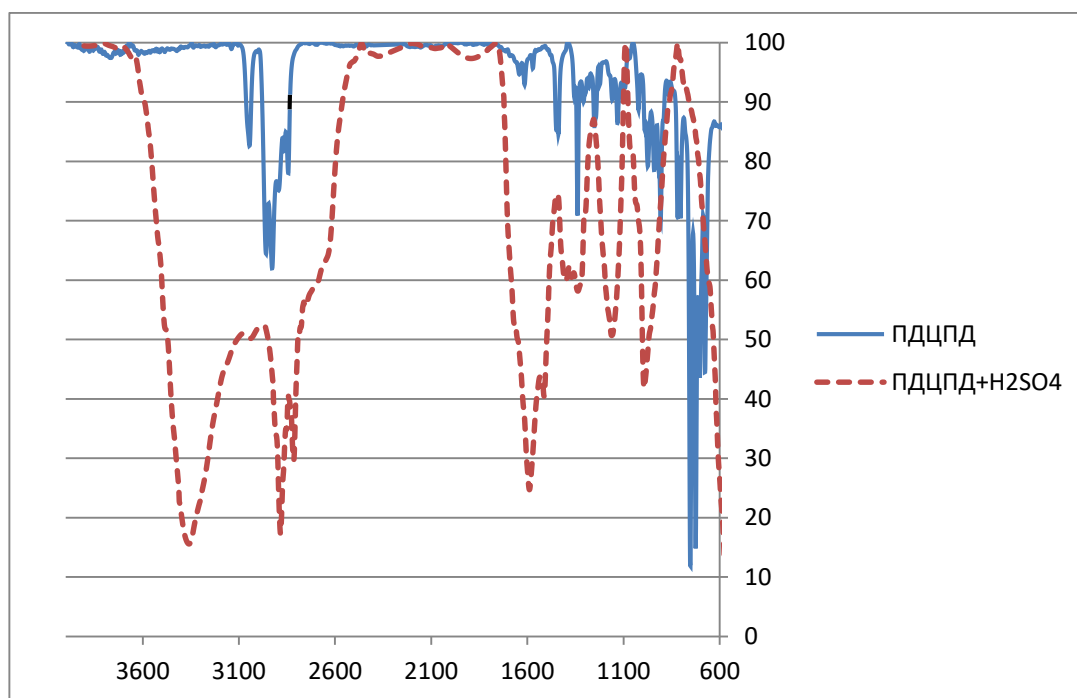


Рисунок 3.4 – ИК- спектр ПДЦПД и ПДЦПД после воздействия H_2SO_4

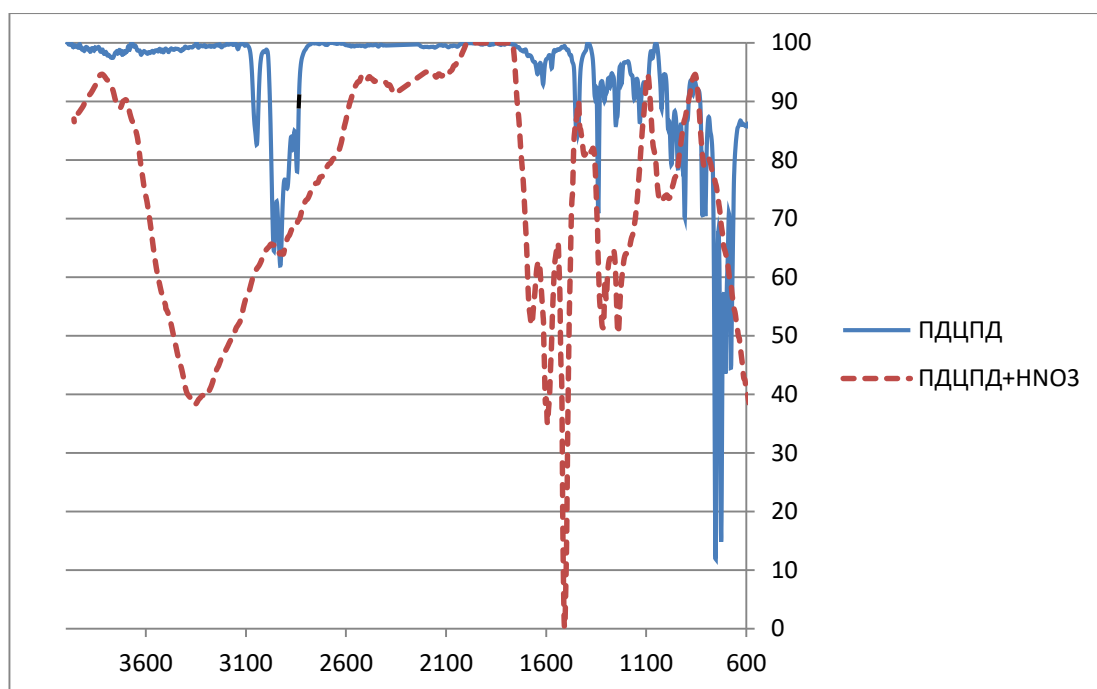


Рисунок 3.5 – ИК-спектр ПДЦПД и ПДЦПД после воздействия HNO_3

Так в ИК-спектрах поверхностного слоя ПДЦПД, обработанного агрессивными средами проявляются интенсивные полосы поглощения в области $3300, 1600 \text{ см}^{-1}$ у всех образцов, свидетельствующие об интенсивном окислении полимера (образование $-\text{CO}$ и $-\text{OH}$ групп). Кроме того, в ИК-спектре поверхностного слоя ПДЦПД, обработанного серной кислотой появляются интенсивные полосы поглощения в области $1000\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.4), свидетельствующие об образовании сульфозэфиров. При обработке ПДЦПД азотной кислотой возможно образование в поверхностном слое фрагментов, содержащих нитро-группы (интенсивные полосы поглощения при 1500 и $1250\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$, рис. 3.5). Полосы поглощения, присущие исходному материалу ПДЦПД совершенно невидны в спектрах поверхностного слоя, подвергнутого обработке агрессивными средами (красный пунктир на рис. 3.3-3.5). Таким образом можно утверждать, что в результате выдержки ПДЦПД в агрессивных средах в течение 60 сут. На поверхности полимера образуется тонкая пленка (толщина $\geq 50 \text{ нм}$) структурно и химически измененного материала, в котором образуются дополнительные сшивки за счет двойных

связей в основной цепи полимера, а также накапливаются продукты окисления и химической модификации ПДЦПД.

3.2 Результаты физико-механических испытаний образцов

полидициклопентадиена

Контрольные и подвергнутые обработке агрессивными средами образцы полидициклопентадиена были испытаны на универсальной испытательной машине, для определения основных физико-механических характеристик. Такими характеристиками являлись – модуль упругости при растяжении (рис. 3.6), максимальная нагрузка при растяжении (рис. 3.7), предел текучести при растяжении (рис. 3.8), модуль упругости при изгибе (рис.3.9) и максимальная нагрузка при изгибе (рис. 3.10).

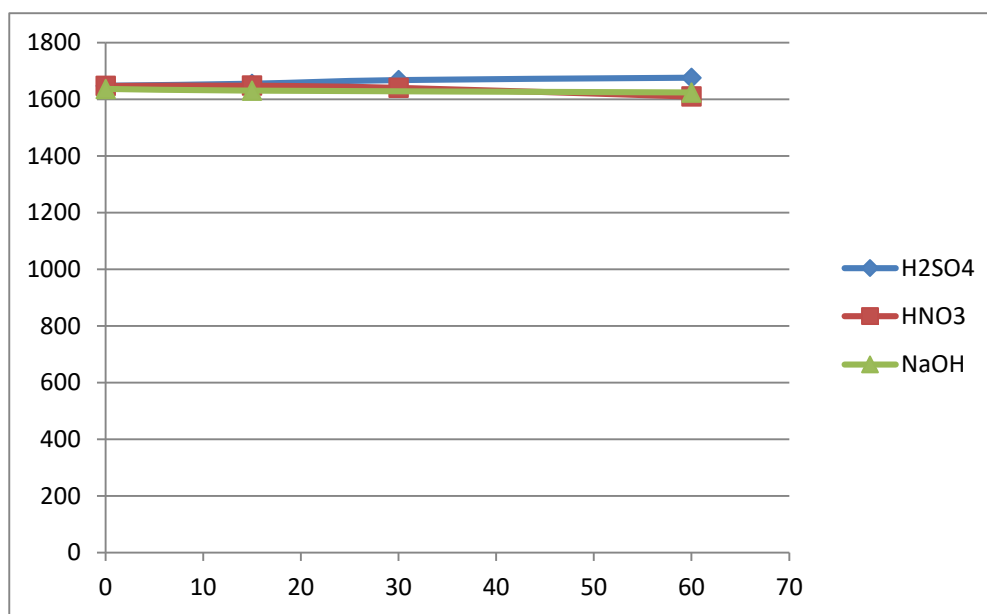


Рисунок 3.6 – Модуль упругости при растяжении

Как видно из рис. 3.6 обработка полидициклопентадиена агрессивными средами, такими как NaOH, HNO₃ и H₂SO₄, в течение 60 сут не приводит к существенному изменению модуля упругости при растяжении по сравнению с контрольным образцом. Действительно образование лишь тонкого слоя (≥ 50

нм) структурно и химически измененного материала вряд ли изменит физико-механические характеристики образца, толщина которого составляет 4 мм.

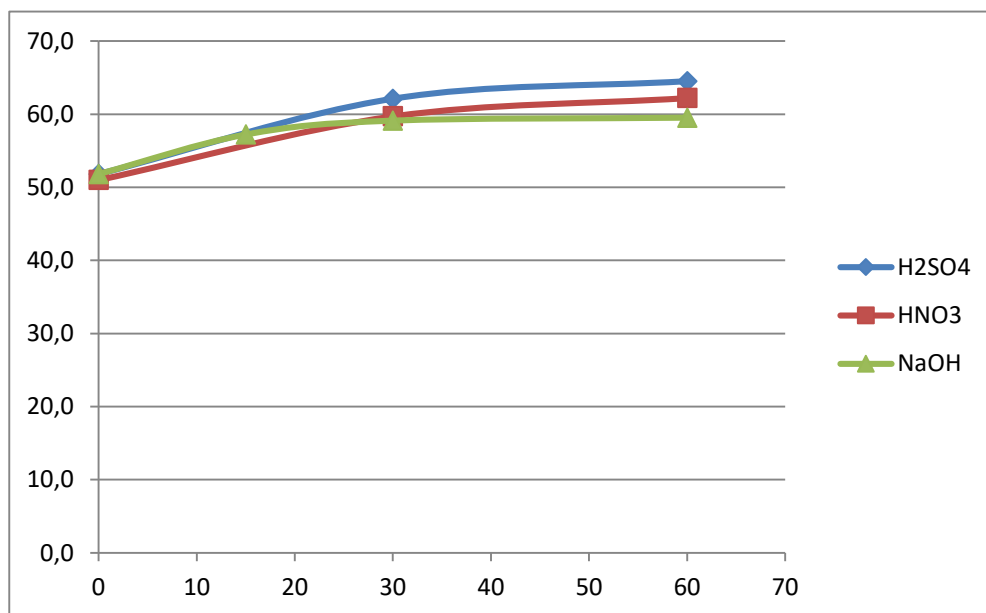


Рисунок 3.7 – Максимальная нагрузка при растяжении

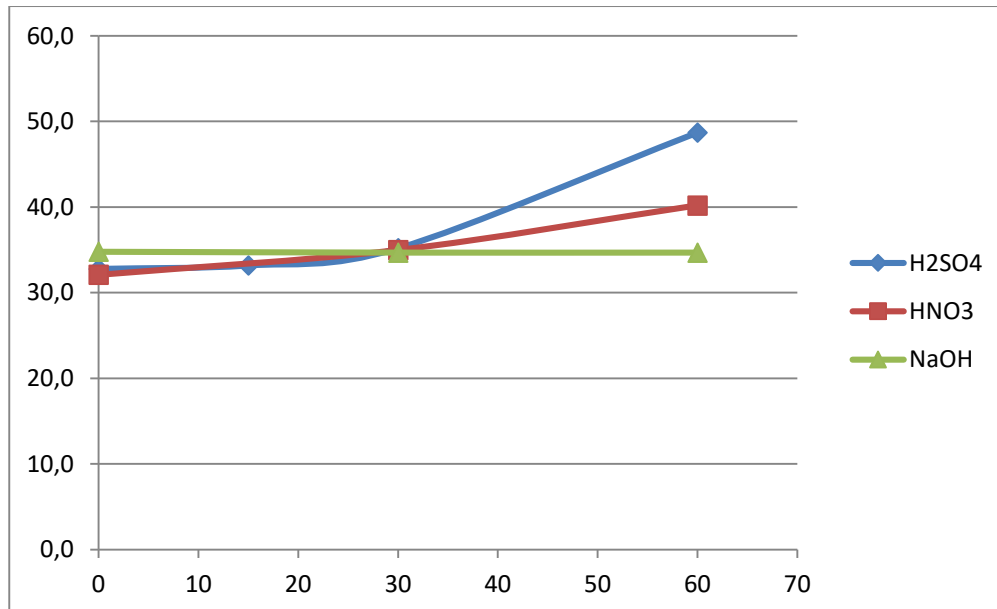


Рисунок 3.8 – Предел текучести при растяжении

На рис. 3.7 приведена зависимость изменения максимальной нагрузки при растяжении для полидициклопентадиена, подвергнутого выдержке в

агрессивных средах в течение 60 сут. Из приведенных данных следует, что максимальная нагрузка при растяжении немного растет, по сравнению с контрольным образцом. Та же самая тенденция наблюдается для зависимости предела текучести при растяжении (рис. 3.8) от времени обработки полидициклопентадиена в агрессивных средах.

На рис. 3.9-3.10 представлены результаты испытания контрольных и подвергнутых обработке агрессивными средами образцы полидициклопентадиена на прочность при изгибе.

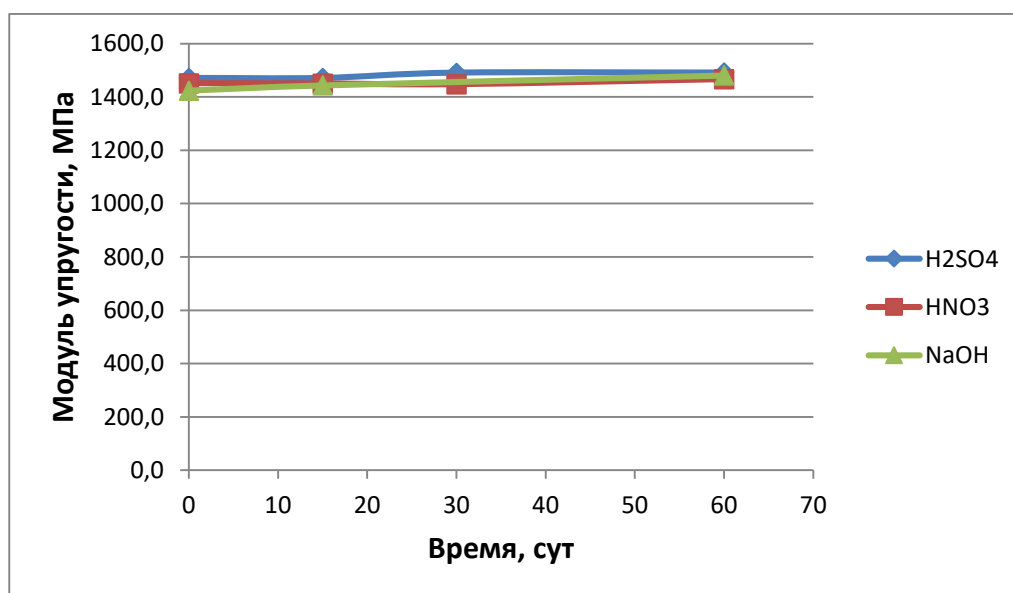


Рисунок 3.9 – Модуль упругости при изгибе

Из рис. 3.9 следует, что модуль упругости при изгибе также, как и модуль упругости при растяжении, практически не зависит от длительности обработки образцов. Это тоже объясняется тем, что толщина структурно и химически измененного слоя материала (≥ 50 нм) на порядки меньше по сравнению с толщиной измеряемого образца (сечение 4x10 мм).

Сохраняется также тенденция к небольшому увеличению максимальной нагрузки при изгибе в зависимости от времени обработки полидициклопентадиена в агрессивных средах.

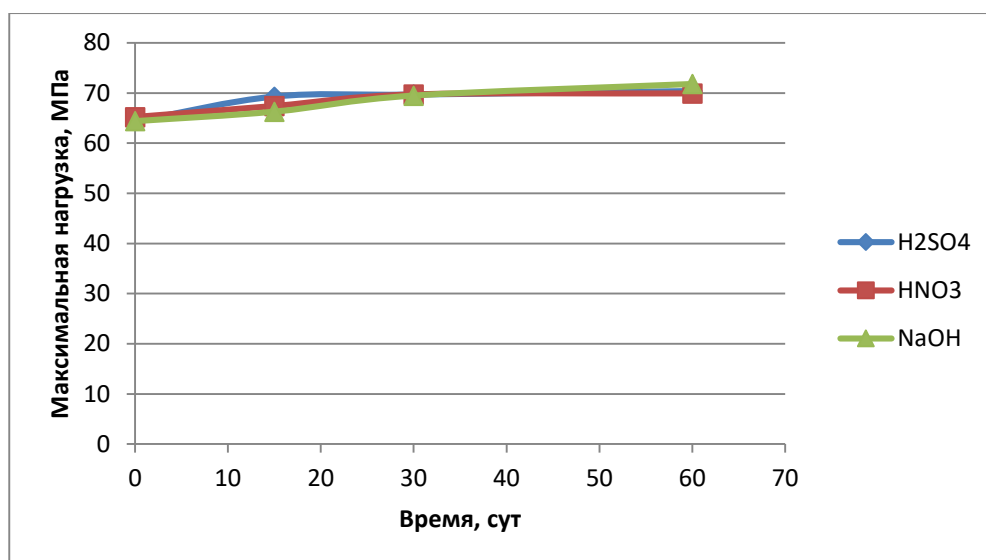


Рисунок 3.10 – Максимальная нагрузка при изгибе

Таким образом можно констатировать, что обработка полидициклопентадиена агрессивными средами в течение 60 сут не изменяет физико-механических характеристик при испытании образцов на прочность при растяжении и изгибе.

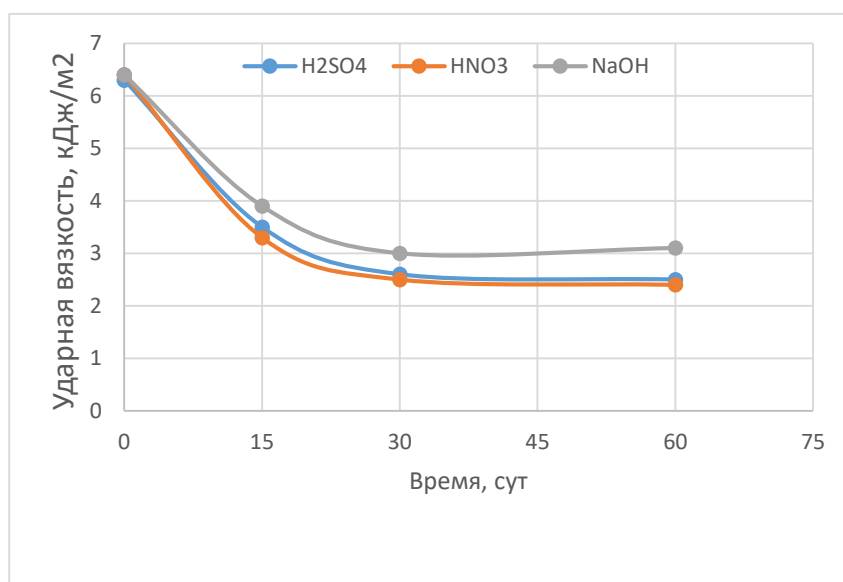


Рисунок 3.11 – Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом

Что касается ударной вязкости полидициклопентадиена, подвергнутого химической модификации поверхности в агрессивных средах, то здесь

наблюдается тенденция к небольшому охрупчиванию образцов (рис. 3.11), что по-видимому, связано с процессами структурирования поверхностного слоя образцов в результате происходящих под воздействием агрессивных сред процессов сшивки и окисления.

Действительно, обработка концентрированными кислотами (серной и азотной) приводит к растрескиванию поверхности образца (рис. 3.12), а каждая трещина является концентратором напряжений при ударе маятника об образец.



Рисунок 3.12 – Микрофотография поверхности полидидициклопентадиена, обработанного концентрированной серной кислотой в течение 60 сут

Тенденция к растрескиванию поверхности сохраняется и при снижении концентрации агрессивных сред, хотя и в существенно меньшем размере. Именно этим можно объяснить уменьшение ударной вязкости образцов полидидициклопентадиена, подвергнутых обработке агрессивными средами в условиях эксперимента.

3.3 Результаты физико-механических испытаний образцов полидидициклопентадиена, подвергнутых УФ-облучению

Интересной особенностью обработки поверхности полидидициклопентадиена агрессивными средами является образование тонкого

слоя структурно и химически модифицированного материала. Предполагалось, что образование такого слоя, имеющего к тому-же более интенсивную окраску по сравнению с контрольными образцами, может служить дополнительной защитой при воздействии на образцы полидициклопентадиена негативных воздействий окружающей среды.

Для проверки этого предположения, контрольные и подвергнутые обработке агрессивными средами образцы полидициклопентадиена помещали в камеру ультрафиолетового облучения (GOTECH 7035) на срок до 1 мес.

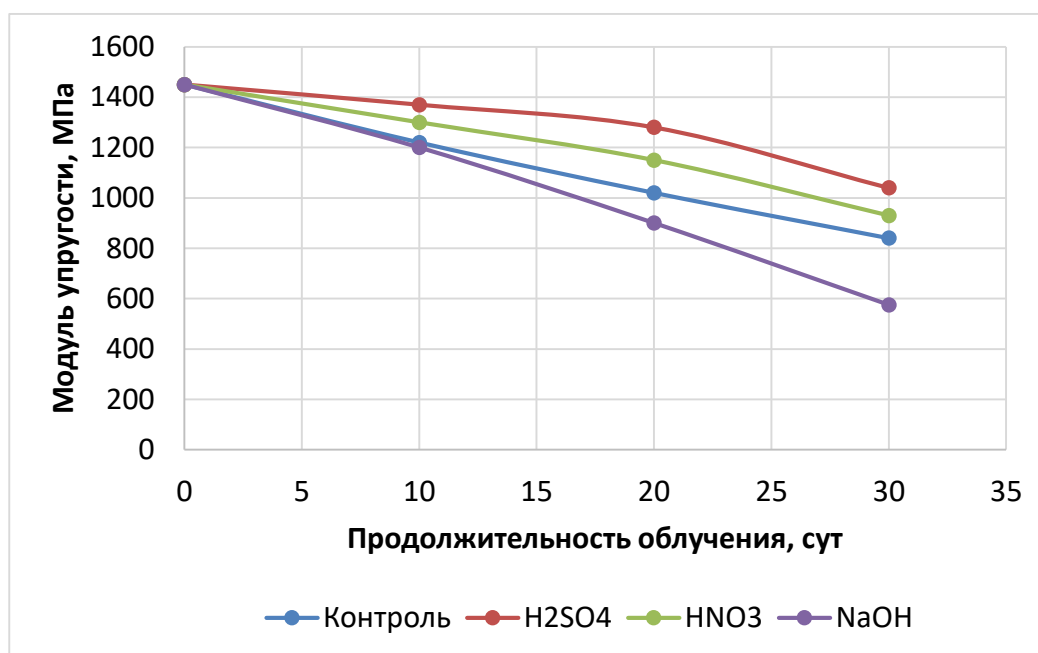


Рисунок 3.13 – Модуль упругости при растяжении для образцов, подвергнутых УФ-облучению

На рис. 3.13 представлены данные по испытанию прочности при растяжении контрольных и подвергнутых обработке агрессивными средами образцов после УФ-облучения в течение 1 мес. Как видно из приведенных данных длительное УФ-облучение образцов приводит к потере прочности при растяжении во всех случаях. Однако, следует заметить, тенденция к снижению прочности замедляется по сравнению с контрольным замедляется для образцов, подвергнутых предварительной обработке в течение 60 сут в серной и азотной кислотах. Это можно объяснить наличием у таких образцов тонкого

поверхностного слоя структурно- и химически модифицированного полимера. Темная окраска и другие, по сравнению с контрольным образцом, условия проницаемости такой пленки приводят к замедлению негативного воздействия УФ-облучения.

Для образцов, подвергнутых обработке щелочью, наоборот уровень негативного воздействия УФ-облучения возрастает по сравнению с контрольным образцом. Это объясняется тем, что щелочь частично разъедая поверхностный слой полидициклопентадиена, облегчает условия проницаемости для УФ-лучей.

3.4 Выводы

1. В результате выдержки ПДЦПД в агрессивных средах в течение 60 сут. На поверхности полимера образуется тонкая пленка (толщина ≥ 50 нм) структурно и химически измененного материала, в котором образуются дополнительные сшивки за счет двойных связей в основной цепи полимера, а также накапливаются продукты окисления и химической модификации ПДЦПД.

2. Обработка полидициклопентадиена агрессивными средами в течение 60 суток не изменяет физико-механических характеристик при испытании образцов на прочность при растяжении и изгибе.

3. Растрескивание поверхности образцов наблюдается как при воздействии концентрированными агрессивными средами, так и при снижении их концентрации, процесс растрескивания поверхности способен отрицательно сказываться на показателях ударной вязкости образцов.

4. Образцы, на которых оказывалось длительное воздействие азотной и серной кислоты лучше сохраняли свои физико-механические свойства после воздействия на них УФ-облучения, в отличие от контрольных образцов и образцов обрабатываемых щелочью.

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Полидициклопентадиен служит конструкционным материалом для сельскохозяйственной, промышленной и строительной техники. Это подразумевает эксплуатацию деталей из ПДЦПД на открытом воздухе, что приводит к атмосферному старению материалов и сокращению сроков их эксплуатации. Химическая модификация поверхности ПДЦПД способна воспрепятствовать атмосферному давлению, увеличив тем самым срок эксплуатации деталей из ПДЦПД.

Потенциальными потребителями полученного соединения являются производители бамперов, щитков для строительной и сельскохозяйственной техники.

В таблице 4.1 приведена оценка конкурентов, где Ф – разрабатываемый проект, к1 – состав ПДЦПД на основе вольфрамового катализатора, к2 – состав ПДЦПД на основе молибденового катализатора.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Ударная вязкость	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
2. Прочность при изгибе	0,10	4	4	3	0,4	0,4	0,3
3. Температура максимума стеклования	0,10	4	4	5	0,4	0,4	0,5
4. Температура начала	0,15	3	5	4	0,45	0,75	0,6

окислительной деструкции							
5. Модуль упругости на изгиб	0,15	5	4	5	0,75	0,6	0,75
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	4	5	4	0,2	0,25	0,2
3. Цена	0,15	3	3	5	0,45	0,45	0,75
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,10	5	3	2	0,5	0,3	0,2
Итого	1	38	36	35	4,15	3,7	3,95

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot b_i, \quad (2)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

b_i – балл i -го показателя

Конкурентоспособность данной научной разработки выше, по сравнению как с составом ПДЦПД на основе вольфрамового катализатора, так и с составом ПДЦПД на основе молибденового катализатора, так как у данной разработки более высокие технические критерии.

На данный момент в России нет предприятий, которые бы в полной мере занимались производством ПДЦПД, поэтому в результате реализации данного проекта на российском рынке появится качественный полимер, который до этого можно было купить только за рубежом.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта [45].

Результаты SWOT-анализа представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Использование дешевого сырья С2. Высокие физико-механические показатели получаемого материала С3. Увеличенный срок службы изделий по сравнению с другими полимерными материалами. С4. Превосходная химическая стойкость материала	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Невозможность вторичной переработки материала Сл2. Токсичность мономера Сл3. Трудоемкость производства. Сл4. Материал с трудом поддается окрашиванию и склеиванию
Возможности: В1.Отсутствие конкуренции на российском рынке ПДЦПД В2. Рост отраслей промышленности, являющихся потенциальными потребителями. В3. Высокий рост спроса на новый продукт. В4. Организация крупномасштабной переработки побочных жидких продуктов пиролиза	Стать основным поставщиком материалов в производстве спецтехники. Выйти на рынок тары для агрессивных сред Поиск поставщиков сырья на российском рынке.	Поиск потребителей, для которых не принципиален эстетический вид изделия (например в спецтехнике).
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые полимерные материалы на российском рынке. У2. Импорт материалов и оборудования. У3. Неожиданные меры государственного регулирования в сферах охраны окружающей среды, экспорта-импорта,	Повышение качества получаемого материала приводит к росту спроса и конкурентоспособности. Поиск поставщиков сырья на российском рынке. Изучение технологий производства конкурентов. Изучение качества товара конкурентов. Продвигать товар, подчеркивая его	Использование инновационного оборудования с минимальными выбросами в атмосферу вредных веществ. Страхование здоровья работников предприятий.

ценообразования, налогообложения. У4. Активная рекламная деятельность конкурентов.	высокие потребительские свойства. Установить цену ниже зарубежных конкурентов	За счет увеличения эксплуатационных сроков переработка материала будет требоваться реже.
---	---	--

Затем необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Эту матрицу можно использовать в качестве одного из оснований для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	-	+	+	0
	B2	-	+	+	+
	B3	+	+	+	+
	B4	+	+	-	0
	Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	B1	0	-	+	0
	B2	0	-	+	+
	B3	+	+	-	+
	B4	-	-	+	0
	Сильные стороны проекта				
Угрозы		C1	C2	C3	C4
	У1	0	+	+	0
	У2	0	0	+	+
	У3	0	-	0	-
	У4	-	0	+	+
	Слабые стороны проекта				
Угрозы		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	-	-	-	+
	У2	-	-	+	-
	У3	-	+	-	-
	У4	-	-	-	+

Таблица 4.4 – Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	44	37

При проведении анализа по таблице 4.4, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме

теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (3)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

По степени готовности научного проекта к коммерциализации перспективность выше среднего, а уровень имеющихся знаний у разработчика проект имеет среднюю перспективность.

Вывод: Перспективность разработки выше среднего, требуется исправить слабо проработанные вопросы и улучшить показатель выхода на рынок разработки. Следовательно, для дальнейшего развития проекта и подготовки его к коммерциализации необходимо провести детальное маркетинговое исследование рынков сбыта и разработать бизнес-план, определить стратегию и пути продвижения научной разработки на рынок. В будущем также необходимо рассмотреть возможность международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок. Так как уровень компетенций разработчиков в сфере коммерциализации не является достаточным, поэтому в дальнейшем потребуется привлечение дополнительных специалистов в команду проекта.

Необходимо также сосредоточить свое внимание на вопросах финансирования научной разработки при ее коммерциализации, рассмотреть возможности использования услуг инфраструктуры поддержки и получения льгот.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов

научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации выбирается торговля патентными лицензиями. При передаче третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе, будут получены средства для продолжения дальнейших научных исследований. Выбор данного метода коммерциализации будет способствовать успешному продвижению разработки на той стадии, на которой находится научный проект.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результат проекта

В табл. 4.5 представлены заинтересованные лица проекта. Целью проекта являлась разработка нового эффективного способа модификации поверхности полидициклопентадиена, и внедрение полученного продукта на рынок наружных панелей корпуса спецтехники. Данный материал благодаря комплексу привлекательных для потребителя свойств способен занять свою нишу, а также успешно конкурировать с другими производителями аналогичных конструкционных материалов.

Таблица 4.5 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Совместные разработки в данной сфере
Разработчик проекта	Разработка новой технологии получения материала
Производители спецтехники	Материальные выгоды вследствие использования новой технологии, позволяющей увеличить сроки эксплуатации спецтехники и получить конкурентное преимущество

В таблице 4.6 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.6 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Нахождение оптимальной технологии для химической модификации поверхности полидициклопентадиена
Ожидаемые результаты проекта:	Разработка технологии химической модификации поверхности полидициклопентадиена
Критерии приемки результата проекта:	Результаты испытаний, подтверждающие эффективность данной технологии в предотвращении атмосферного старения
Требования к результату проекта:	Требование:
	Разработка технологии для эффективной химической модификации поверхности полидициклопентадиена
	Проведение физико-механических испытаний и испытаний, моделирующих атмосферное старение
	Подбор оптимальных условий формирования поверхностного слоя ПДЦПД
	Проведение испытания в «полевых условиях»

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определяется роль каждого участника в данном проекте, а также прописываются функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эта информация представлена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Ляпков А.А., ТПУ, каф. ТОВПМ, доцент, к.х.н.	Руководитель проекта	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	150
2	Заманова М.К., ТПУ, каф. ТОВПМ, инженер	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению ВКР	50
3	Чулков Н.А., ТПУ, каф. ЭБЖ, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Социальная ответственность»	3
4	Криницына З.В., каф. МЕН, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	3
5	Рыманова И.Е., ТПУ, каф. ИЯПР, ст. преп.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению английской части	3
6	Ребекевша Б., ТПУ, каф. ТОВПМ, магистрант	Исполнитель по проекту	Получение химически модифицированного материала из полидициклопентадиена	1000
ИТОГО:				1209

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта был построен календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Календарный план проекта

№ п/п	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1.	Утверждение проекта	72	1.09.2014	11.11.2014	Ляпков А.А.
1.1.	Утверждение научного руководителя	30	1.09.2014	30.09.2014	Ляпков А.А.
1.2.	Утверждение темы проекта	42	1.10.2014	11.11.2014	Ляпков А.А.
2.	Литературный обзор по утвержденной теме	29	12.11.2014	20.12.2014	Ребекевша Б.
2.1.	Характеристика ДЦПД	7	12.11.2014	19.11.2014	Ребекевша Б.
2.2.	Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла	12	20.11.2014	1.12.2014	Ребекевша Б.

2.3.	Модификация поверхности ПДЦПД	23	2.12.2014	23.12.2014	Ребекевша Б.
3.	Освоение методики очистки ДЦПД	138	8.01.2015	26.05.2015	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
3.1.	Выбор условий тримеризации	49	8.01.2015	26.02.2015	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
3.2.	Полимеризация ДЦПД	61	27.03.2015	20.05.2015	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
4.	Проведение физико-механических испытаний ПДЦПД	226	15.06.2015	28.03.2016	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
4.1.	Изучение влияния ТЦПД в составе ДЦПД на характеристики полученного полимера	72	15.06.2015	10.10.2015	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
4.2.	Изучение влияния агрессивных сред на ПДЦПД	78	19.10.2015	28.12.2015	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
4.3.	Изучение влияния УФ-облучения на ПДЦПД	80	8.01.2016	28.03.2016	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
4.4.	Анализ влияния образованного поверхностного слоя на устойчивость к УФ-воздействию	31	28.03.2016	28.04.2016	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
5.	Представление полученных данных	30	29.10.2016	29.11.2016	Ребекевша Б. Ляпков А.А.
5.1.	Выступление на конференциях по теме проекта	10	10.05.2016	20.05.2016	Ребекевша Б.
5.2.	Защита магистерской диссертации по теме проекта	1	20.12.2016	20.12.2016	Ребекевша Б.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Наименование этапа	Т, дней	2014				2015								2016							
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
Составление технического задания	10																				
Изучение литературы	30																				
Патентный поиск	10																				
Экспериментальная часть	108																				
Обработка результатов	40																				



- магистрант (Ребекевша Б.)



- руководитель (Ляпков А.А.)

4.3.2 Бюджет научного исследования

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ
Перегонка ДЦПД	ДЦПД, металлический натрий	Круглодонная колба, прямой холодильник, колба коническая, переходники, термометр, штатив с лапками, плитка с магнитной мешалкой, вакуумный насос.
Тримеризация ДЦПД	Очищенный ДЦПД	Круглодонная колба, масляная баня, магнитная мешалка, обратный холодильник
Полимеризация ДЦПД	Очищенный ДЦПД+ТЦПД, Агидол-1	Полимеризационная форма
Изготовление образцов	ПДЦПД	Фрезерный станок
Определение физико-механических характеристик образцов из ПДЦПД	Образцы из ПДЦПД	Универсальная испытательная машина, маятниковый копр

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Таблица 4.11 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1	2	3	4	5
ДЦПД	Мл	1500	0,1	150
Агидол-1	Г	1,5	1,7	2,55
Толуол	Мл	4	1	4
Металлический натрий	Г	1,5	35	52,5
Катализатор Граббса-2	Мг	27	12	324
Ацетон	Мл	200	0,5	100

Вакуум-насос	Шт	1	3114	3114
Обратный холодильник	Шт	1	230	230
Двугорлая колба на 2000 мл	Шт	1	680	680
Ректификационная колонка	Шт	1	400	400
Двугорлая колба на 1000 мл	Шт	2	110	220
Переходник 14/29	Шт	1	175	175
Термометр ртутный 250°C	Шт	2	620	1240
Штатив	Шт	2	1500	3000
Колба коническая 500 мл	Шт	1	420	420
Воронка	Шт	3	30	90
Дозатор на 100 мкл	Шт	1	1928	1928
Дозатор на 1000 мкл	Шт	1	2500	2500
Плитка с магнитной мешалкой	Шт	2	1500	3000
Скальпель	Шт	6	70	420
Пробирка	Шт	30	7	210
Алюминиевая кастрюля	Шт	2	200	400
Стеклянная палочка	Шт	10	2	20
Шприц на 1 мл	Шт	10	2,25	23
Пенициллинки	Шт	30	1,43	43
Пробки	Шт	30	0,33	10
Перчатки	Шт	10	29	290
Халат	Шт	1	1000	1000
Всего за материалы				20247
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				608
Итого по статье C_m				20855

Расчет основной заработной платы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (5)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (6)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.12).

Таблица 4.12– Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	96	96
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	10	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	221	221

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (7)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Z_6 определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	20383,99	1	0,14	1,3	30209,07	1530,96	221	338342,16
Магистрант	3000	-	-	1,3	3900	195,87	221	43287

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15 % от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (8)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.14 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.14 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата, руб.	338342,16	43287
Дополнительная зарплата, руб.	33834,21	4328
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	419791,37	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (9)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$C_{\text{внеб}} = 0,302 \cdot (338342,16 + 43287) = 115252$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИР, результаты приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Группировка затрат по статьям

Сырье, материалы, специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, руб.	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления на социальные нужды, руб.	Итого плановая себестоимость, руб.
20855	381629,16	38162,21	115252	555898,21

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за

базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (10)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (11)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	4
3. Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
4. Энергосбережение	0,20	5	4	2
5. Надежность	0,25	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	1	2	3
ИТОГО	1	25	22	20

$$I_m^p = 5 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,15 + 5 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 1 \times 0,15 = 4,25$$

$$I_1^A = 4 \times 0,1 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 2 \times 0,15 = 3,8$$

$$I_2^A = 3 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 2 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,45$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_{\phi}^a} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{cp}$):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a}, \quad (12)$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{\text{финр}}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{\text{финр}}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 4.17 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,67	0,89
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	3,45	4,4
3	Интегральный показатель эффективности	4	4,15	4,94
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,2	1,1	1,2
5	Итого	10,2	9,37	11,43

Вывод: сравнение значений интегральных показателей эффективности и их совокупность позволили определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Социальная ответственность рассматривается как концепция, в рамках которой компании на добровольной основе интегрируют как социальную, так и экологическую политику в бизнес-операции и их взаимоотношения со всем кругом связанных с компанией организаций и людей [59].

Существует разделение социальной ответственности на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя социальная ответственность включает в себя такие факторы как безопасность труда, стабильность оплаты труда, наличие дополнительного медицинского и социального страхования сотрудников, обучение персонала, различные виды социальной поддержки работников. К внешней социальной ответственности можем отнести охрану окружающей среды, а также ответственность любой компании перед своими потребителями [60].

Целью и задачами работы является предоставление и выполнения безопасных условий для работы персонала.

Химическое производство относится к потенциально опасным отраслям промышленности, что приводит к профессиональным отравлениям и заболеваниям.

Развитие новшеств во многих областях науки и техники предусматривает использования в большинстве технологических процессов высоких температур, повышенного давления.

Безопасные условия эксплуатации современного химического предприятия неразрывно связаны с организацией производства. Поэтому выбор метода производства, разработку схемы технологического процесса (в лаборатории, на опытных установках, при проектировании и строительстве) и аппаратурное его оформление, размещение оборудования, внедрение средств механизации и автоматизации, организацию рабочих мест необходимо производить с учетом обеспечения всех условий безопасного труда на данном производстве и исключения вредных влияний на граждан. На предприятиях химической промышленности наряду с инструкциями по

производственным процессам такими же обязательными является технологический регламент [61].

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности считается одним из национальных приоритетов для сохранения человеческого капитала и рассматривается в неразрывной связи с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности.

Обеспечение совершенствования нормативной правовой базы в целях повышения эффективности систем оценки условий труда и улучшения здоровья работающих, выявления и оценки профессиональных рисков и управления ими, стимулирования работодателя к замещению рабочих мест с вредными условиями труда; принятие новых норм и правил и внесение изменений в действующие нормы и правила в сфере охраны труда, их гармонизацию с международными нормами является одним из главных принципов охраны труда для охраны труда Российской Федерации [62].

5.1 Характеристика рабочего места

Работа по теме «Модификация поверхности полидидециклопентадиена» осуществляется в лаборатории ТОВПМ «Национального исследовательского Томского политехнического университета». Национальный исследовательский Томский политехнический университет является федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования.

НИ ТПУ несет ответственность для обеспечения безопасности работников в процессе их трудовой деятельности, которая соответствует государственным нормативным требованиям охраны труда.

В соответствии с федеральным законом [63] работодатель обязан:

- обеспечить проведение специальной оценки условий труда, в том числе внеплановой специальной оценки условий труда;

- предоставить организации, проводящей специальную оценку условий труда, необходимые сведения, документы и информацию, которые предусмотрены гражданско-правовым договором, указанным в части 2 статьи 8 Федерального закона, и которые характеризуют условия труда на рабочих местах, а также разъяснения по вопросам проведения специальной оценки условий труда;

- ознакомить в письменной форме работника с результатами проведения специальной оценки условий труда на его рабочем месте;

- давать работнику необходимые разъяснения по вопросам проведения специальной оценки условий труда на его рабочем месте;

- реализовывать мероприятия, направленные на улучшение условий труда работников, с учетом результатов проведения специальной оценки условий труда.

Правами и обязанностями работника является:

- присутствовать при проведении специальной оценки условий труда на его рабочем месте;

- обжаловать результаты проведения специальной оценки условий труда на его рабочем месте в соответствии со статьей 26 настоящего Федерального закона;

- работник обязан ознакомиться с результатами проведенной на его рабочем месте специальной оценки условий труда.

В соответствии согласно [64] каждый сотрудник НИ ТПУ получает заработную плату в соответствии с квалификацией и сложностью работы, а также каждый работник имеет право на оплачиваемый отпуск, прохождение медицинского осмотра, оплату больничного листа, отчисление в пенсионный фонд, добровольное медицинское страхование, оплату части стоимости билета на санитарно-курортную базу отдыха.

Все обязанности по организации и финансированию проведения специальной оценки условий труда возлагаются на работодателя. При этом специальная оценка условий труда на рабочем месте проводится не реже чем

один раз в пять лет, если иное не установлено настоящим Федеральным законом.

Идентификация потенциально вредных и (или) опасных производственных факторов на рабочих местах осуществляется экспертом организации, проводящей специальную оценку условий труда. Результаты идентификации потенциально вредных и (или) опасных производственных факторов утверждаются комиссией, формируемой в порядке, установленном статьей 9 настоящего Федерального закона [64].

Опасности при нарушениях правил безопасности:

- поражение электрическим током при неисправности электрооборудования и электрических сетей, возможность поражения током в результате не соблюдения правил электробезопасности;
- механические травмы при неправильном обслуживании машин, механизмов и другого оборудования, при несоблюдении правил и работы без защитных средств защиты;
- при несоблюдении правил хранения и нарушений противопожарных норм возможность возгорания масляной или глицериновой бани и обтирочных материалов.

Опасности, связанные с эксплуатацией оборудования, работающего под высоким давлением или разряжением (установка для получения циклопентадиена, установка для вакуумной дистилляции дициклопентадиена), закрытых сосудах и при обращении с вредными веществами.

Для предотвращения случаев ЧС в НИ ТПУ создан Отдел ОТ, ПБ и ООС во главе с начальником штаба ЧС. Для предотвращения или минимизирования возможных чрезвычайно опасных ситуаций все сотрудники НИ ТПУ проходят вводный и первичный инструктажи при приеме на работу, и затем, повторные, непосредственно в течение полугода.

Территория, на которой располагается научно-исследовательский центр в соответствии с [66], обеспечивает свободный доступ ко всем зданиям

и ко всем сооружениям, в том числе и к пожарным гидрантам. Проходы, выходы, коридоры, тамбуры, лестницы содержатся в чистоте, исправном состоянии и ничем не загромождены, поэтому в случае ЧС все сотрудники могут свободно покинуть здание. В лаборатории кафедры ТОВПМ предусмотрены первичные средства пожаротушения (ручные огнетушители, асбестовые и грубошерстные полотна, песок). В случае возгорания сработает служба оповещения (звуковая пожарная сигнализация), и датчики обнаружения пожара. При возникновении других ЧС надо следовать инструкции о порядке действий персонала НИ ТПУ и находится непосредственно вблизи отдела ТО

В случае необходимости при внезапно сложившейся ситуации в лаборатории находится аптечка доврачебной помощи, которая находится в месте хранения.

Содержание вредных химических веществ в помещениях, в которых работа с использованием ПЭВМ (персональная электронная вычислительная машина) является основной (залы вычислительной техники и др.), не превышает предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в рабочей зоне в соответствии с действующими гигиеническими нормативами. В помещениях, оборудованных ПЭВМ, проводится ежедневная влажная уборка и систематическое проветривание после каждого часа работы на ПЭВМ.

5.2 Анализ вредных веществ, связанных непосредственно с рабочим местом сотрудника НИ ТПУ

Независимо от проводимых работ в воздухе содержится доля вредных веществ, которая не превышает допустимые концентрации.

В лаборатории ТОВПМ большее количество работ связаны с различными синтезами высокомолекулярных соединений, их очисткой и

анализом. Поэтому доля вредных веществ, содержащихся в воздухе, не превышает норму в соответствии с [67].

В организации применяются в качестве сырья и получаются в виде готовых продуктов разнообразные химические вещества, которые оказывают вредное воздействие на организм человека. Попадая в организм человека, даже в небольших количествах, такие вещества могут вызвать острые или хронические отравления, профессиональные заболевания, а в тяжелых случаях – смерть.

Химические вещества проникают в организм различными путями: через органы дыхания, кожу и пищеварительный тракт. Наиболее опасно попадание в организм через органы дыхания вредных веществ, находящихся в туманообразном, парообразном или газообразном состоянии, которые затем непосредственно проникают в кровь.

Через пищеварительный тракт вредные вещества проникают главным образом при не соблюдении мер личной гигиены (прием пищи на рабочем месте, недостаточно чистое мытье рук перед едой), а также несоблюдения норм техники безопасности.

Причиной отравления может быть нарушение правил хранения и стирки спецодежды, спецобуви, предохранительных приспособлений.

Концентрация паров, газов, пыли химических веществ в воздухе производственных помещений строго нормируется санитарными нормами. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ (ПДК) в воздухе рабочей зоны максимальны и их превышение не допускается. Эти нормы научно обоснованы. Даже длительное пребывание работающих в атмосфере, содержащей пары или газы ядовитых веществ, которые содержатся в воздухе в пределах нормы, безвредно и не вызывает каких-либо изменений в организме.

Основные химические вещества, используемые и получаемые в организации: дициклопентадиен, циклопентадиен, ионол, ацетон, толуол.

В соответствии с [65] все вредные и производственные факторы в

лаборатории ТОВПМ исследуются и измеряются экспертами организации, проводящей специальную оценку условий труда.

По результатам проведения исследований (испытаний) и измерений вредных и (или) опасных производственных факторов экспертом организации – Томским Областным центром охраны труда, проводящей специальную оценку условий труда, осуществляется отнесение условий труда на рабочих местах по степени вредности и (или) опасности к классам (подклассам) условий труда.

Согласно [68] получены результаты исследований веществ, которые применялись непосредственно в лаборатории ТОВПМ:

Дициклопентадиен – $C_{10}H_{12}$ – относится к классу опасности 3, бесцветные кристаллы с резким запахом камфоры. Дициклопентадиен раздражает слизистые оболочки глаз, действует на центральную нервную систему, возбуждая ее, проникает через кожу.

Признаки отравления дициклопентадиеном: повышение температуры, падение кровяного давления и изменение возбудимости нервной системы.

Первая помощь при отравлении: пострадавшего нужно вынести на свежий воздух, обеспечить тепло, покой и дать успокаивающие средства.

Предельно-допустимая концентрация дициклопентадиена в рабочей зоне: 1 мг/м³.

К средствам защиты относятся халат для защиты, защитные очки, респиратор и перчатки.

Циклопентадиен – C_5H_6 – вещество 3-го класса опасности, представляет собой жидкость с неприятным запахом. Как и дициклопентадиен, раздражает слизистые оболочки глаз, действует на центральную нервную систему, возбуждая ее, проникает через кожу.

Признаки отравления циклопентадиеном не отличаются от признаков отравления дициклопентадиеном: повышение температуры, падение кровяного давления и изменения возбудимости нервной системы.

При отравлении пострадавшего нужно вынести на свежий воздух, обеспечить тепло, покой, дать успокаивающие средства.

Предельно допустимая концентрация: 1 мг/м^3 .

К средствам защиты относятся халат для защиты, защитные очки, респиратор и перчатки.

Ионол - $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ – представляет собой порошок белого цвета с очень слабым запахом, нерастворимый в воде, средне растворимый в спиртах и жирах. Не является опасным веществом, используется в качестве консерванта.

Ацетон - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ – бесцветная летучая легковоспламеняемая жидкость со специфическим запахом. Ацетон относится к 4 классу малоопасных веществ. Значительно раздражает слизистые оболочки, а длительное вдыхание больших концентраций паров приводит к возникновению воспаления слизистых оболочек, отёку лёгких и токсической пневмонии. Пары оказывают слабое наркотическое действие. При попадании внутрь вызывает состояние опьянения, сопровождаемое слабостью и головокружением, нередко с болями в животе.

При попадании ацетона внутрь пострадавшему необходимо промыть желудок, дать ему активированный уголь. При отравлении парами ацетона пострадавшего необходимо вынести на свежий воздух.

Предельно допустимая концентрация в воздухе: 200 мг/м^3 .

Средства защиты: халат для защиты, защитные очки, респиратор и перчатки. Все работы с ацетоном проводятся с использованием приточно-вытяжной вентиляции вдали от огня и источников искрообразования. В производственных условиях соблюдается герметизация оборудования, аппаратов, процессов слива и налива для исключения попадания паров ацетона в воздушную среду помещений.

При сливо-наливных операциях соблюдаются правила защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Толуол – C_7H_8 - бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом. Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы (заторможенность, нарушения в работе вестибулярного аппарата), в том числе необратимое. Относится к классу опасности 3.

Предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м^3 .

Первая помощь: пострадавшего необходимо вынести на свежий воздух, и обеспечить покой. Загрязненную одежду необходимо снять, загрязненные продуктом участки кожи следует обмыть теплой водой.

Средства защиты: фильтрующий противогаз с коробкой марки А и БКФ, защитные очки, резиновые перчатки, халат, защитные мази и пасты. Помещения, в которых производятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией; анализ препарата следует проводить в вытяжном шкафу лаборатории.

5.3 Метеорологические условия рабочей среды

В санитарных правилах и нормах [68] установлены величины параметров микроклимата, создающие комфортные условия. Эти нормы устанавливаются в зависимости от времени года, характера трудового процесса и характера производственного помещения. В таблице 5.1 указаны параметры метеорологической среды.

Таблица 5.1 – Параметры метеорологической среды

температура воздуха зимой	от 17 до 22 °С
температура воздуха летом	до 28 °С
влажность воздуха	от 30 до 60 %
скорость движения воздушных потоков	от 0,2 до 0,5 м/с

5.4 Вентиляция

В соответствии с [54] во всех помещениях предусмотрена естественная вентиляция. Естественное движение воздуха в помещениях происходит

вследствие разности его плотностей внутри и вне помещения (тепловое давление), а также под действием разности давления наружного воздуха с наветренной и заветренной сторон здания. Давление или разрежение зависит от скорости ветра. Естественная вентиляция имеет неорганизованный и организованный характер. Для отопления зданий и сооружений должны предусматриваться системы, приборы и теплоносители, не создающие вредных факторов и неприятных запахов.

5.5 Освещение лаборатории

Правильно выполненное освещение при проектировании производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Помещения с постоянным пребыванием людей выполнены в соответствии с [68].

Поскольку естественный свет изменяется в зависимости от географической широты, времени года, часа и дня, состояния погоды, в лаборатории используется искусственное освещение.

5.6 Шумы и вибрации

Допустимые шумовые характеристики рабочих мест регламентируются [70] В соответствии с требованиями [70] в лабораторном помещении для проведения экспериментальных работ уровень шума не превышает до 80 дБ.

Гигиенические допустимые уровни вибрации регламентируются [71].

5.7 Охрана окружающей среды

Увеличивающееся влияние деятельности человека на окружающую среду стало одной из важнейших проблем, стоящих перед обществом.

Существует два подхода к проблеме защиты окружающей среды:

- Путем максимально эффективной очистки свести к минимуму попадание вредных выбросов в окружающую среду,

- Создать замкнутую безотходную технологическую систему.

Для научно-исследовательской лаборатории наиболее применим первый путь.

Так как в условиях лаборатории выбросы в атмосферу характеризуются незначительным содержанием вредных газов и паров, то мы ограничиваем количество используемых веществ.

Все выбросы в канализацию подвергают обезвреживанию и очистке. Для этих целей все отработанные кислотные и щелочные сливы собираются в отдельную для каждого вида тару, затем подвергаются нейтрализации и только после этого они могут быть слиты в канализацию. Отработанные органические сливы собираются в специальную герметически закрытую тару, которую по мере заполнения отправляют на обезвреживание и утилизацию.

Сточные воды, которые содержат органические вещества и неорганические соли, условно можно отнести к промышленным стокам, подлежащим биологической очистке.

5.8 Мероприятия, разработанные в лаборатории НИ ТПУ для снижения рисков возникновения аварийных ситуаций

При нарушениях правил работы в химической лаборатории могут иметь место:

- термические ожоги, полученные в процессе работы с горячими масляной, глицериновой и песочной банями;
- химические ожоги при попадании на кожу человека химических веществ.

Для предотвращения опасностей, связанных с эксплуатацией оборудования, работающих под давлением и обращением с вредными веществами соблюдаются меры по минимизации чрезвычайных ситуаций: перед началом работы каждый сотрудник лаборатории проходит вводный инструктаж, первичный инструктаж на рабочем месте. Работать имеют права

лица, не моложе 18 лет, прошедшие медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний к выполнению данного вида работ; обученные безопасным приемам работы. Все работники снабжены средствами индивидуальной защиты (защитные очки, перчатки, халат) [72].

Для обеспечения нормальных метеорологических условий и поддержания теплового равновесия между теплом человека и окружающей средой в лаборатории проводится ряд мероприятий, основными из которых являются:

1. использование устройства общеобменной вентиляционной системы для удаления избыточного тепла и влаги;
2. использование кондиционера для поддержания необходимой температуры и влажности;
3. введение центрального отопления в холодное время года.

Разработка мероприятий для защиты от шума и вибрации согласно правилам по [74]

Снижение шума и вибрации достигается следующими методами:

- уменьшение шума и вибрации в источнике их образования;
- изоляция источников шума и вибрации средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;
- применение средств индивидуальной защиты (халат, резиновые перчатки, защитные очки).

Каждый работник получает туалетное мыло и жидкое моющее средство согласно [75].

ВЫВОДЫ

1. В результате ROMP полимеризации смеси на основе ДЦПД, с помощью катализатора Ховейды-Граббса был получен термореактивный пространственно-сшитый полимер, сохраняющий ненасыщенность исходного ДЦПД. Этот полимер обладает превосходными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. ПДЦПД обладает относительно высокими показателями ударной вязкости, модуля упругости на изгиб и растяжение, низкой плотностью и широким диапазоном рабочих температур и др, а также превосходной химической стойкостью.

2. Как можно увидеть из результатов испытаний, на физико-механические характеристики ПДЦПД практически не оказывает влияние длительное воздействие кислот и щелочей. Это происходит из-за так называемой «пассивации» поверхности, т.е. образования на поверхности материала слоя толщиной в несколько десятков нанометров. Этот слой препятствует диффузии агрессивной среды в массу полимера. Образование этого слоя сопровождается изменением окраски ПДЦПД.

3. Об образовании поверхностного слоя также свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии, в частности, наличие на поверхности материала полос поглощения характерных для $-\text{CO}$ и $-\text{OH}$, для серной кислоты-полос поглощения характерных образования сульфозэфиров. А при обработке азотной кислотой возможно образование нитро-групп.

4. Образующийся на поверхности слой может препятствовать негативному воздействию УФ-облучения на физико-механические показатели полимера. Из результатов физико-механических испытаний следует что падение физико-механических параметров образцов, выдерживаемых в H_2SO_4 и HNO_3 , замедлилось. Однако, физико-механические показатели образцов, выдерживаемых в NaOH , продолжали снижаться. Причиной этого разрушение поверхности ПДЦПД, вследствие чего материал становится более уязвимым к УФ-воздействию

Список публикаций

1. Ребекевша Б. Влияние воздействия выдержки полидициклопентадина в агрессивных минеральных средах на значения ударной вязкости по Изоду / Б. Ребекевша, Д. А. Русаков; науч. рук. А. А. Ляпков // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, Томск, 25-29 мая 2015 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 2. — [С. 301-303].

2. Ребекевша Б. Исследование предотвращения атмосферного старения ПДЦПД / Б. Ребекевша, П. А. Хахулин, М. К. Заманова ; науч. рук. В. Г. Бондалетов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г. Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2016. — [С. 561-562].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. – San Diego: Academic Press, 1997. – 472 p.
2. Singh O.M. Metathesis catalysts: Historical developments and practical applications // J. Sci. Indust. Research – 2006. – V. 65. – P. 957–965, Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis. A: Chemical – 2004. – V. 213. – P. 39–45
3. Perring M., Long T.R., Bowden N.B. Epoxidation of the surface of polydicyclopentadiene for the self-assembly of organic monolayers // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – P. 8679–8685
4. Cheung T.T.P., Cheung T.T.P. Cyclopentadiene and dicyclopentadiene // Encycl. Polym. Sci. Technol. Vol. 5. 2001. T. 5. № 14. C. 759–776.
5. Gail E. и др. Cyano Compounds, Inorganic // Ullmanns Encycl. Ind. Chem. 2012. C. 61–73.
6. Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А. Непредельные углеводороды и их производные. – М.: Мир, 2003. -58 с.
7. Zhang X.W. и др. Novel endo- to exo-isomerization of dicyclopentadiene // Chinese Chem. Lett. 2007. T. 18. № 6. C. 673.
8. Robertson I.D., Pruitt E.L., Moore J.S. Frontal Ring-Opening Metathesis Polymerization of Exo-Dicyclopentadiene for Low Catalyst Loadings // ACS Macro Lett. 2016. T. 5. № 5. C. 593–596.
9. Bielawski C.W., Grubbs R.H. Living ring-opening metathesis polymerization // Prog. Polym. Sci. 2007. T. 32. № 1. C. 1–29.
10. Lehman SE, Wagnener KB. ADMET polymerization. In: Grubbs RH, editor. Handbook of metathesis. New York: Wiley-VCH; 2003. p. 283-3536.
11. Gail E. и др. Cyano Compounds, Inorganic // Ullmanns Encycl. Ind. Chem. 2012. C. 62-63.

12. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18-29.8.
- Camboa A., Nunes J., Alves F. Analysis of polydicyclopentadiene-metal hybrid adhesive joints for automotive exterior body applications // 2015. T. 27.
13. Banks RL, Bailey GC. Olefin disproportionation. A new catalytic process. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1964;3: 170–3.
14. Pariya C, Jayaprakash KN, Sarkar A. Alkene metathesis: new developments in catalyst design and application. *Coord Chem Rev* 1998;168:1–48;
15. Grubbs RH. *Handbook of metathesis*, vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH; 2003.
16. Truett WL, Johnson DR, Robinson IM, Montague BA. Polynorbornene by coordination polymerization. *J Am Chem Soc* 1960;82:2337–40;
17. Calderon N, Ofstead EA, Ward JP, Judy WA, Scott KW. Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons. *J Am Chem Soc* 1968;90:4133–40;
18. Eleuterio HS. Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared. *J Mol Catal* 1991;65:55–61.
19. Benson SW, Cruickshank FR, Golden DM, Haugen GR, O’Neal HE, Rodgers AS, et al. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem Rev* 1969;69:279–324.
20. Jeong W. ROMP-based polymer composites and biorenewable rubbers // 2009.
21. Hou S. *Synthesis and Characterisation of Degradable Thermosetting Materials* Synthesis and Characterisation of // Durham theses. 2012.
22. Ding R. ROMP-based thermosetting polymers from modified castor oil with various cross-linking agents // 2120.
23. Jacobson H, Stockmayer WH. Intramolecular reaction in polycondensations. I. The theory of linear systems. *J Chem Phys* 1950;18:1600–6;

24. Benedicto AD, Claverie JP, Grubbs RH. Molecular weight distribution of living polymerization involving chain-transfer agents: computational results, analytical solutions, and experimental investigations using ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* 1995;28:500–11;
25. Chen Z-R, Claverie JP, Grubbs RH, Kornfield JA. Modeling ring-chain equilibria in ring-opening polymerization of cycloolefins. *Macromolecules* 1995;28: 2147–54.
26. Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 213,39–45.
27. Nickel A, Edgecombe BD. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Vol. 4. Amsterdam: Elsevier; 2012. p 749–759
28. Toplosky, V. J.; Walsh, R. P. Thermal and Mechanical Properties of Poly-Dicyclopentadiene (DCPD) at Cryogenic Temperatures. Presented at Advances in Cryogenic Engineering. *Advances in Cryogenic Engineering, Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, Keystone, Colorado (USA), Aug 29–Sep 2, 2005*, Balachandran, U., Ed. AIP Conference Proceedings, Vol. 824, 2006, pp 219–224.
29. Giardello, M. A.; Lasch, J. G.; Cruce, C. J.; et al. U.S. Patent No. 6,525,125, Feb 25, 2003.
30. Marbach, A.; Hupp, R. *Rubber World*, 1989, 30
31. Streck, R. In *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*; Imamoglu, Y., Ed.; Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, 1990; pp 439–516.
32. Кербер М. Л. и др. Физические и химические процессы при переработке полимеров //СПб.: Научные основы и технологии. – 2013.
33. Szycher Michael *Handbook of Polyurethanes, Second Edition* [Книга]. - [б.м.] : CRC Press, 2012. - стр. 373-392.
34. Любешкина Е.Г. Применение полимерной тары в народной хозяйстве. – М.: Химия, 1987. 64 с.
35. Fridman I.D. и др. Morphological characterization of reaction injection moulded // 1980. Т. 21. № February. С. 393–402.

36. Camboa A., Nunes J., Alves F. Analysis of polydicyclopentadiene-metal hybrid adhesive joints for automotive exterior body applications // 2015. Т. 27.
37. Leitgeb A. и др. Two commercially available initiators for the retarded ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene // Monatshefte fur Chemie. 2014. Т. 145. № 9. С. 1513–1517.
38. Breslow DS. Prog Polym Sci 1993;18:1141–1195.
39. Mühlebach A, van der Schaaf PA, Hafner A, Setiabudi F. J Mol Catal A: Chem 1998;132:181–188.
40. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. — М.: МГУП. 2008. — 474 с.
41. Slugovc C. Industrial Applications of Olefin Metathesis Polymerization // Olefin Metathesis. 2014. С. 329–333.
42. S. Mallet, B. Chartier, M. Autran, P. Moreau, B. Mortaigne, 11th IUPAC/FECS International Conference on Polymers, Bratislava, 24–28 June 1996, poster abstract.
43. Y.S. Yang, E. Lafontaine, B. Mortaigne, J. Appl. Polym. Sci. 60 (1996) 2419.
44. Klosiewich DW. US patent, no. 4,400,340, 1983.
45. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 056 (C-477)19 February 1988 & JP,A,62 201 940 (DAINIPPON INK & CHEM. INC.) 5 September 1987.
46. Orlov et al. US patent, no. 3,869,303, March 1975.
47. Jyo et al. US patent, no. 3,968,316, July 1976.
48. Haag US patent, no. 5,053,256.
49. Perring M., Bowden N.B. Assembly of organic monolayers on polydicyclopentadiene // Langmuir. 2008. Т. 24. № 18. С. 10480–10487.
50. Perring M., Long T.R., Bowden N.B. Epoxidation of the surface of polydicyclopentadiene for the self-assembly of organic monolayers // J. Mater. Chem. 2010. Т. 20. № 39. С. 8679.

51. Lubbad, S.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 580–584.
52. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения./ Пер. с англ. Под ред. Малкина А.Я.-СПб.: Научные основы технологии, 2009. – 732 с.
53. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.
54. ГОСТ 6507-90 Микрометры. Технические условия.
55. ГОСТ 12015-66 Пластмассы. Изготовление образцов для испытания из реактопластов. Общие требования.
56. ГОСТ 12019-66 Пластмассы .Изготовление образцов для испытания из термопластов. Общие требования.
57. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение
58. ГОСТ 19109-84 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду
59. Барбашин И.В. Корпоративная социальная ответственность в современной России теория и практика // Аналитический вестник. – 2005. – № 26. – С. 5.6
60. Малюк А.В. Оценка динамики социальной ответственности промышленных предприятий // Экономика и управление: анализ тенденций и перспектив развития. – 2014. – № 12. – С. 215-221
61. Приказ Ростехнадзора от 31.12.2014 N 631 "Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности "Требования к технологическим регламентам химико-технологических производств" (Зарегистрировано в Минюсте России 28.05.2015 N 37426).
62. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы от 25 декабря 2013 г. [Электронный ресурс]: Режим доступа – <http://www.rg.ru/2013/12/30/a904631-dok.html>.

63. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда".

64. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы от 25 декабря 2013 г. [Электронный ресурс]: Режим доступа – <http://www.rg.ru/2013/12/30/a904631-dok.html>.

65. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда".

66. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.

67. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

68. СанПиН 2.2.2.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. - М.: Минздрав России, 1997. – 10 с.

69. ГОСТ 12.4.021 – 75. Системы вентиляционные. Общие требования. – М.: Стандартиформ, 1977. – 6 с

70. ГОСТ Р ИСО 9612-2013. Акустика. Измерения шума для оценки его воздействия на человека. Метод измерений на рабочих местах. М.: Стандартиформ, 2014. – 66 с.

71. ГОСТ 12.1.012 – 98. Вибрация. Общие требования безопасности.

72. Постановление об утверждении технического регламента о безопасности средств индивидуальной защиты от 24 декабря 2009 г. N 1213

73. ГОСТ 12.1.029 – 80. Средства и методы защиты от шума. М.: Стандартиформ, 1981. – 5с.

74. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 17 декабря 2010 г. N 1122н "Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи работникам смывающих и (или)

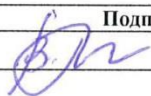
обезвреживающих средств и стандарта безопасности труда
"Обеспечение работников смывающими и (или)
обезвреживающими средствами.

Приложение А

1 LITERATURE REVIEW	2
1.1 Characteristics of DCPD	2
1.2 Ring-opening metathesis polymerization	4
1.2.1 The reaction mechanism.....	6
1.2.2 Secondary ROMP reactions	7
1.2.3 ROMP catalysts	9
1.3 Reaction injection molding.....	10
1.4 Industrial application of ROMP	13
1.5 Surface modification of polymeric materials	18

LITERATURE REVIEW

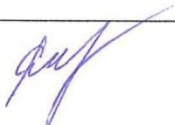
Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Ребекевша Б.		

Консультант кафедры ТОВПМ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТОВПМ	Ляпков А.А.	К.х.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель каф. ИЯПР	Рыманова И.Е	Старший преподаватель		12.12.16

1 LITERATURE REVIEW

1.1 Characteristics of DCPD

Dicyclopentadiene (DCPD) has the chemical formula $C_{10}H_{12}$ (Figure 1.1), it is a colorless crystalline substance with a strong specific camphor odor. At room temperature DCPD is in the solid state; it is highly soluble in many solvents, but almost insoluble in water. DCPD is a more stable dimer of cyclopentadiene, dimerizing spontaneously at room temperature [4].

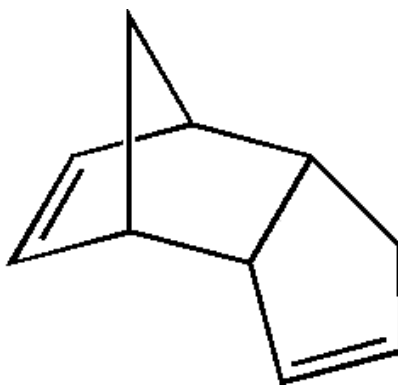


Figure 1.1 - Structural formula of DCPD

DCPD is a result of CPD dimerization, segregated from C5 fraction, hydrocarbon liquid pyrolysis, which are secondary products in the polyethylene and polypropylene production. Along with other hydrocarbons, C5 fraction contains up to 25 weight percent of CPD [2]. DCPD itself is made of two cyclopentadiene molecules during Diels-Alder reaction. The process starts at room temperature and above [5].

The dimerization process of cyclopentadiene results in the large amount of heat release, and the process control might be lost. This is why cyclopentadiene is stored in containers with effective heat removal characteristics. The reverse process (so-called “monomerization”) is carried out at 150-200 °C in the liquid and vapor phases [4-6].

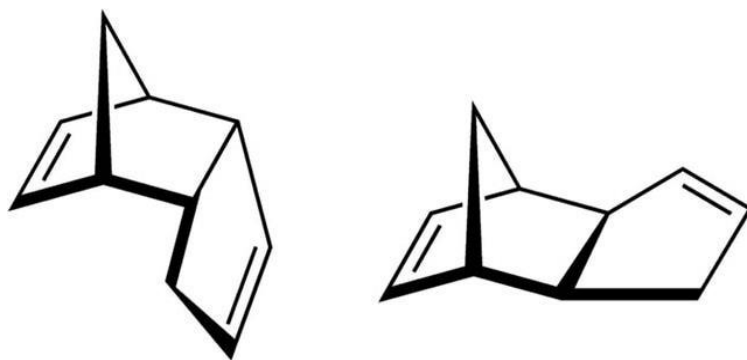


Figure 1.2 - Stereoisomers of DCPD. Endo-DCPD (left) and exo-DCPD (right)

DCPD has such forms as two stereoisomers, endo- and exo-forms (see Figure 1.2). Although endo-form is commercially available, exo-form has a number of advantages [7-8].

The Table 1.1 shows the physical properties of endo-DCPD since it is commercially available and it was used during the work.

Table 1.1 - The physical properties of dicyclopentadiene [4-5].

Physical properties	Dicyclopentadiene
Molecular weight, g/mol	132,2
Boiling point, ° C; 101.3 kPa	170
Melting point, ° C	32,6
Physical state	Colourless solid substance
Odor	Strong camphoric
Density g / cm ³	0,9773 (35 °C)
Refractive index, n _d	1,5050 (35 °C)
Calorific value, kJ / mol	5767
Heat of vaporization kJ / mol	38,5
Heat of fusion kJ / mol	2,1
Heat capacity kJ / (kg * K)	1,7
Heat of the cracking reaction, kJ / mol	102,9
Auto-ignition temperature:	
In oxygen	510
In air	680
The dielectric constant at 40°C	2,43
The ionization energy, eV	8.8

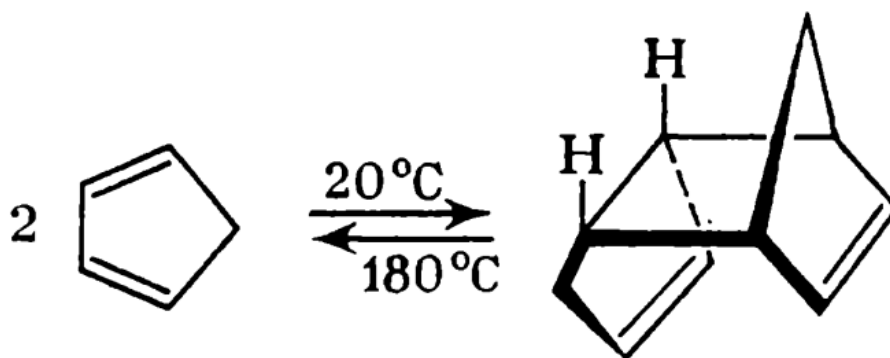


Figure 1.3 - CPD dimerization process

When heated, dicyclopentadiene can react with the next cyclopentadiene molecule (see Figure 1.3), which is attached to more active double bond norbornene ring. This process may begin at temperatures above 100 ° C; the heat oligomerization to trimers, tetramers, and higher oligomers is also possible. These stepped oligomerization reactions run at a higher temperature (180-200 ° C).

DCPD can be received in the following way: C5 fraction released from the pyrolysis products which contains cyclopentadiene is being heated during 1-3 hours at 100-130 ° C to achieve complete conversion of cyclopentadiene to dicyclopentadiene, then lower boiling components are being distilled off and finally, a fraction with 60-70% dicyclopentadiene is released. A purer product is obtained by either additional distillation or depolymerization stages and subsequent dimerization.

1. 2 Ring-opening metathesis polymerization

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a relatively new widely and successfully method used for macromolecules synthesis in the area of polymer chemistry. In the 1950s the method was originated, and further this led to the well-defined ROMP catalysts development that eventually enabled the wide range of polymers synthesis with complex architectures and useful functions [9].

ROMP is a process in which intermediates are transition metal carbenes. The process leads to a chain-growth polymerization where the cyclic olefins become linear or cross-linked high molecular weight compound. However, unsaturation of an initial olefin is preserved in the main chain [9-11]. The reaction mechanism is based on olefins metathesis, a special process of carbon-carbon double bond

interchange. The preservation of the initial monomer unsaturation distinguishes this reaction from an usual additive polymerization with opening of a double bond, such as the process of the conversion of ethylene to polyethylene.

The advances in ROMP can be attributed to great efforts of many researchers dedicated to the development of well-defined, functional group tolerant catalysts amenable to olefin metathesis. Early catalyst systems were not stable.

The ROMP method was discovered by chance, while the process of searching for new catalysts systems for the olefin polymerization. It immediately raised interest, and Philipps Petroleum Co. commercialized this reaction as «triolefin process» in the 1960s [13]. As a result, the investigation process of a new reaction has begun. The researches focused on the key intermediators of the process: metal-carbenes and metal-cyclobutanes [14,15].

Two groups of scientists - Truett and researchers from Dupont and Natta researchers almost at the same time reported of olefin metathesis potential for polymeric materials production [7-9]. They independently discovered that the polymer can be prepared from norbornene using Ti, W, Mo halides as catalysts and strongly Lewis acidic co-catalyst (e.g. AlCl_3). The polymer had an unsaturation in each repeating unit, and the double bonds had a cis location relative to the main chain. It was suggested that the ring had opened during the polymerization.

Calderon and coworkers at Goodyear introduced a new catalyst system that was prepared from WCl_6 , AlEt_2Cl , and ethanol. The system demonstrated demonstrating the potential of ROMP in synthesizing new macromolecular materials. Natta, Michelotti, Dall'Asta, Banks, Rinehart, and other researchers from around the world also introduced other catalyst systems based on a wide range of transition metals.

Like other ring-opening polymerizations, the reaction converts monomer to polymer during ROMP by releasing energy unsaturation associated with the cyclic olefin (so-called tension “ring strain”) balanced by entropic penalties. The most common monomers used in ROMP are cyclic olefins, which have a significant degree of strain (more than 20 kJ / mol), such as cyclobutene, cyclopentene,

cyclooctene and cis-norbornene [19]. The only exception is cyclohexane. This cyclic olefin has low ring-strain and very little enthalpic driving force to be polymerized using ROMP.

1.2.1 The reaction mechanism

The strained cyclic olefins polymerization is carried out with a transition metal alkylidene complex; its general formula is $L_nM=CRR'$ (L = ligand, R, R' = H, alkyl, aryl). As a result, through ring-opening polymers with unsaturated double bonds in each repeating unit are formed [20].

ROMP can be described as a polymerization process with propagation, which involves three steps: initiation, propagation and termination [21].

General ROMP mechanism is in the Figure 1.4.

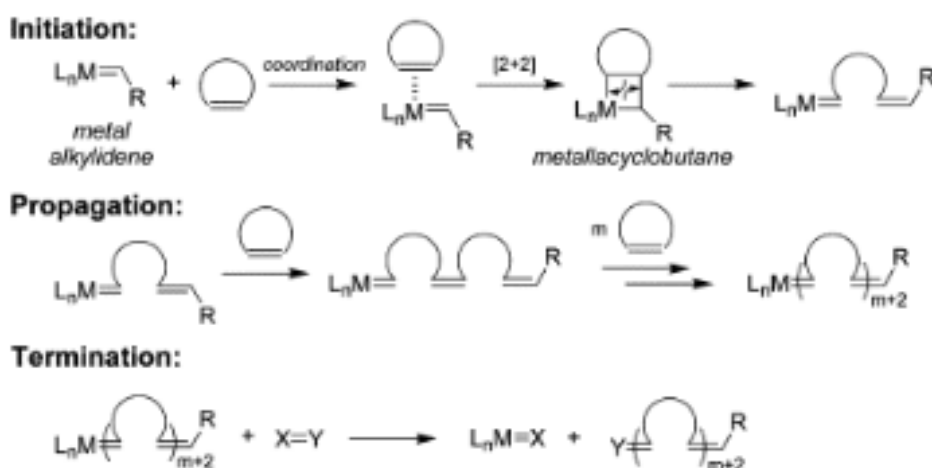


Figure 1. 4 – General ROMP mechanism based on metal alkydene complexes [9]

On the initiation stage there is coordination of a transition metal alkylidene complex to a cyclic olefin double bond. Then a four-membered metallacyclobutane intermediate forms due to [2+2] cycloaddition. Further this intermediate undergoes a cycloreversion reaction to form a new metal alkylidene complex. The new complex preserves almost the same activity towards cyclic olefins and becomes longer with each repetition of the first stage [17]. As a result, the propagation process has the repeating analogous stages until polymerization termination [21].

The polymerization process is continued until either all monomer is consumed completely or transition metal is deactivated or deleted, i.e. the termination stage started [22]. During ROMP the reaction can be quenched through the addition of a specialized reagent which can have two special functions. The first one is to selectively remove the transition metal complex from the end of the polymer chain; the second is to install a known functional group in this place [21]. For instance, for a majority of polymerization reactions catalyzed by Ru this reagent is ethyl vinyl ether which forms such a complex as $[\text{Ru}] = \text{CHOEt}$ and a terminal methyldene group. For polymerization reactions catalyzed by Mo this reagent is benzaldehyde forming a complex type $\text{Mo}=\text{O}$ and benzyldene terminal group.

1.2.2 Secondary ROMP reactions

In addition to the general ROMP mechanism shown in the Figure 1 (and a depolymerization mechanism related to it) mentioned above equilibrium may be achieved by other metathesis ways, including the intermolecular chain transfer reaction and so-called “backbiting” process [4].

Examples of these types of secondary metathesis reactions are shown in the Figure 3. In an intermolecular chain-transfer reaction, a polymer chain containing an active metal alkylidene on its terminus can react with any olefin along the backbone of a different polymer chain in the same reaction vessel. Although the total number of polymer chains remains the same, the molecular weights of the individual polymers will increase or decrease accordingly. In an unwanted backbiting reaction, the active terminus of a polymer chain reacts with olefins in its chain, and as a result, a polymer chain with reduced molecular weight in the form of a ring. Eventually, this has an influence on the derived polymer.

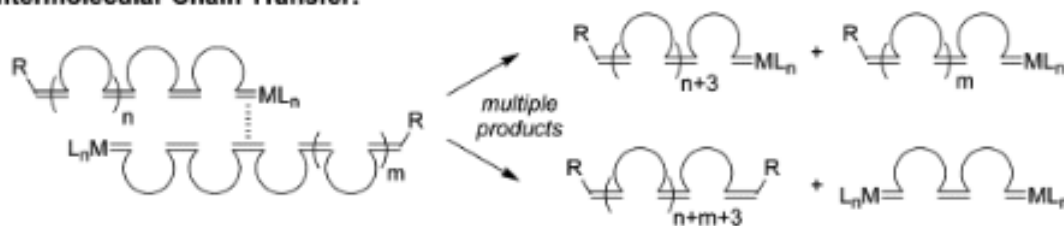
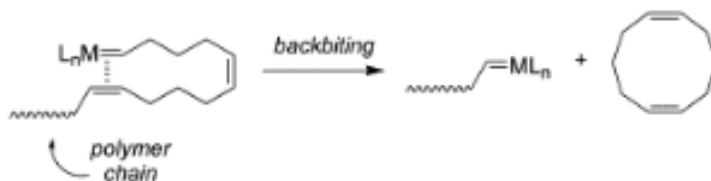
Intermolecular Chain Transfer:**Intramolecular Chain Transfer:**

Figure 1.5 – Secondary metathesis reactions in ROMP.

Figure 1.5 illustrates examples of secondary ROMP reactions. On top, there is an example of intermolecular chain transfer producing multiple products with varying molecular weights. It should be mentioned that the total number of polymer chains and active species remains unchanged. On bottom, there is an example of intramolecular chain transfer producing an active polymer chain of reduced molecular weight and a cyclic compound.

In summary, these chain-transfer reactions effectively broaden molecular weight distribution (or polydispersity) of the system.

Another implication of equilibrium controlled polymerizations such as ROMP is the propensity to form cyclic oligomers. According to the Jacobson–Stockmayer theory of ring–chain equilibria, the formation of cyclic oligomers will always accompany the formation of high molecular weight polymer [23-25]. The total amount of cyclic species present will depend on factors such as solvent, cis/trans ratio of the polymer backbone, rigidity of the monomer, reaction time, and concentration. Formation of cyclic species is favored at higher temperatures and lower concentrations with a critical value close to critical level and dependent on the factors mentioned above.

While these secondary reactions challenge the realization of main polymerizations based on ROMP, they can have advantages. For example, cyclic

oligomers can be synthesized in high yields by simply conducting the ROMP reaction with a use of significant amount of solvent [20-21].

1.2.3 ROMP catalysts

In the 1990s Schrock introduced the first defined Mo-based catalyst system, which was successfully used in olefin metathesis. Unlike the previously developed catalysts, Ru-based complex had higher reactivity and higher yields of the desired product. However, the catalyst was ineffective for the reaction materials containing polar functional groups such as alcohols and carboxylic acids. In addition, the catalyst is highly sensitive to air and moisture and it requires dry conditions for carrying out the olefins reactions.

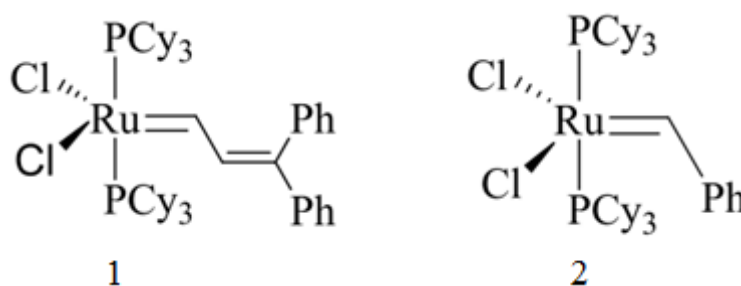


Figure 1.6 - Ruthenium-based catalysts: 1 – the first Grubbs catalyst; 2 – the first-generation Grubbs catalyst.

To reduce sensitivity to moisture, air, and functional groups, Grubbs and co-workers investigated the ruthenium-based catalysts with a lower degree of oxidation compared to the Schrock catalyst [21,22]. The Grubbs catalyst of the first type $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-CH=Ph})_2](\text{PPh}_3)_2$ (see Figure 1.6-1) was developed in 1992, it demonstrated a good resistance to the functional groups. However, it showed limited activity compared to Schrock carbene complex [14, 15, 16]. In 1996, Grubbs and co-workers presented a modified form of their early ruthenium-based catalyst (see Figure 1.7-2), known as the first-generation Grubbs catalyst which showed better resistance to functional groups, and had 20-10,000 times greater activity than the earlier version of the ruthenium catalyst (see Figure. 1.6-1).

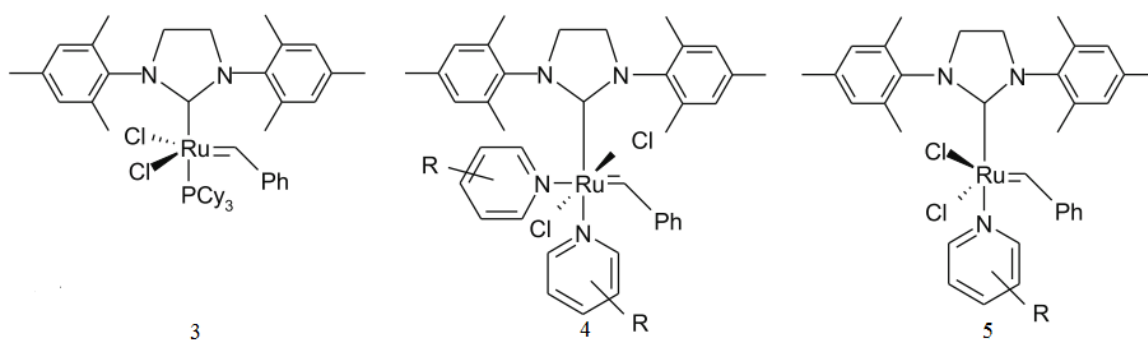


Figure 1.7 - The next ruthenium-based catalysts generations

Basing on Hermann's N-heterocyclic carbenes studies [24] Grubbs replaced one of tricyclohexyl phosphine (PCy) ligands with the N-heterocyclic ligand, which made it possible to obtain a more stable ruthenium catalyst. This second generation catalyst demonstrated superiority concerning its resistance to moisture, air, and the functional groups weight [11,22,24,25].

The Grubbs complexes discovery started a search for other metathesis ruthenium-based catalysts. One of such catalyst is Hoveyda catalyst (see Figure 1.8).

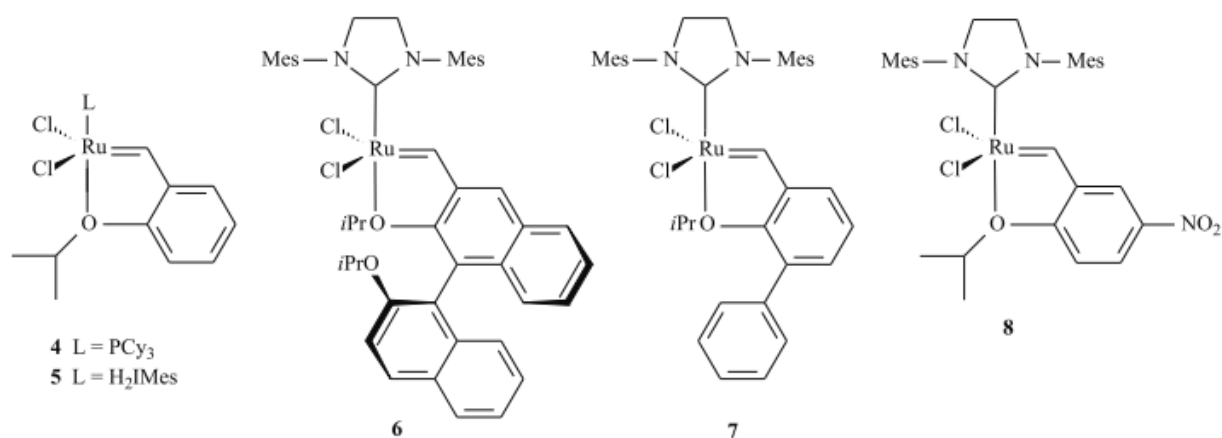


Figure 1.8 - The Hoveyda catalyst

1.3 Reaction injection molding

RIM is an abbreviation for reaction-injection molding. RIM-technology is a specific process combining a number of physical processes (mixing, heating), physicochemical processes and chemical (polymerization) processes, which in the majority of technological manufacturing processes run sequentially. [32]

RIM-process is a technology of making products directly from reactive components. It is a fully automated process, which is characterized by high speed of impingement mixing of highly reactive and low-viscous monomers or oligomers.

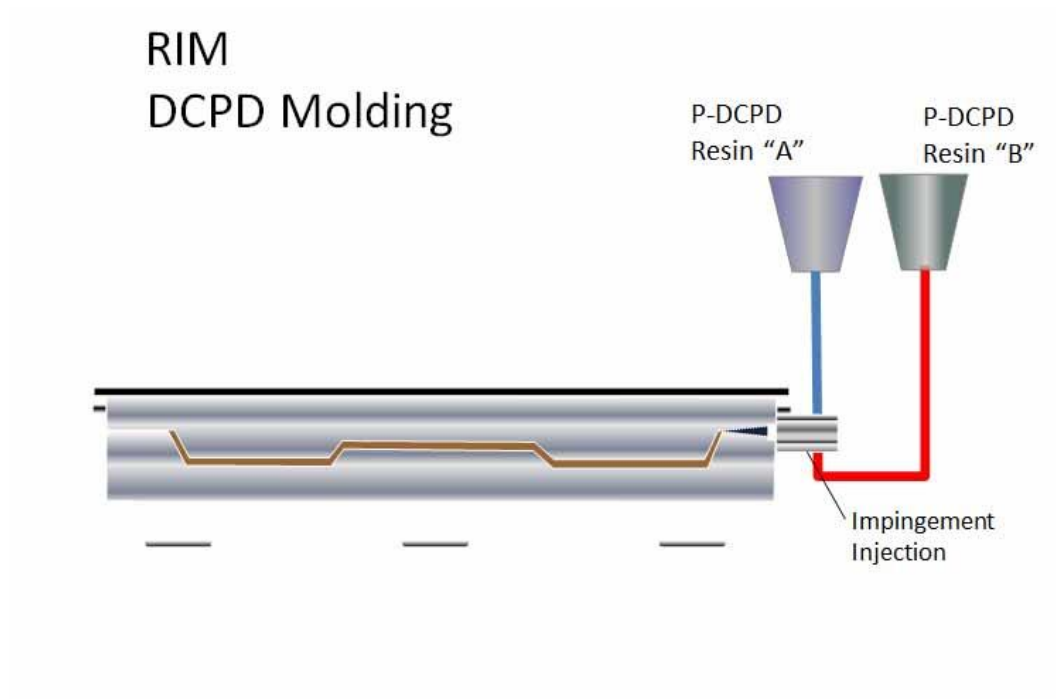


Figure 1.6 - Principles of RIM-process of DCPD

The monomer flows in two streams with various additives, which are mixed in a small camera called the mixing head. Then the reaction mixture immediately goes into a closed mold [32].

This process is similar to injection molding except for using it in the monomers and oligomers, for which conventional processing methods, in particular, many thermosetting polymers are not suitable.

RIM-process is the reactive compositions processing in the high-efficiency equipment. The process runs in two main stages: the reaction components mixing and the mixture molding. The mixing process of two streams is characterized by high speed; it runs in a special camera (mixing head). The resulting mixture almost immediately runs into a mold where the component chemical interreacton is processing together with final polymer product forming.

Injection can take a split second [32], but the mixture introduction must be finished before its components start to react with each other. Otherwise, the resulting material can be /discontinuous [34]. Full curing time is about 10-40 seconds [32]. The mixture is kept in the mold until its complete curing and expansion [2]. The entire molding cycle of the products with thickness of 100 mm goes on during 1-3 minutes [35]. Then, the final product is removed, and the mold closes again, so it is ready for the next cycle.

The polymerization process is characterized by high thermal effect, what in combination with large amounts of molded products requires careful control of the mold temperature to avoid degradation of the material. [32]

The main characteristic of the process is a possibility of obtaining large articles with no need to use high pressures and temperatures. The volume ratio of two formulations containing in addition to monomer the catalyst system components should be close to 1, and their viscosities should be close enough to realize the technology.

The most widely used material for RIM is a polyurethane (known as PU-RIM) [33]. This method also uses such materials as polyisocyanurates, polyethers, polyphenols, polyepoxides and nylon 6, polydicyclopentadiene etc.

Generally, RIM-process is used in the automotive industry, in car finishes production. Consumer goods produced by RIM-process include automotive bumpers, spoilers, flaps [4,7].

Table 1.2 - Characteristics of DCPD samples [9]

Density g / cm ³	1,03
Molding shrinkage,%	<1
t° thermal deformation, °C	>100
Flexural Modulus,, MPa	1600-1900
<u>tensile modulus</u> , MPa	1800-1900
<u>tensile yield stress</u> , MPa	35-46
Shore hardness	72-84
<u>breaking extension</u> , %	5-70 (cp. 5-7)
Izod impact kJ / m ²	31-46

1.4 Industrial application of ROMP

Industrial projects involving ROMP process have appeared since the late 1970s. They might be categorized according to their final products: PDCPD, polynorbornene, cyclic olefin copolymers, linear polyalkenomers and polymers with a finite terminal group. DCPD is used more frequently in industrial application during ROMP process. According to a global market estimation-2006, annually almost 25 000 tons of detailed are made of pDCPD. More than a half of this quantity is made using RIM-technology.

Ethylene production has consistently increased since the 1950s. Consequently, the olefin feed supplies have also increased. Ethylene production with a use of hydrocarbon pyrolysis also results in the C5 pyrolysis fraction containing piperylene, isoprene and cyclopentadiene (which dimerises to DCPD).

According to the estimation, in 2006 the DCPD market was 500 000 tons; DCPD was intended for different purposes. However, marketable DCPD usually has purity of around 85% and contains a number of impurities that challenge the polymerization [27]. This leads to the face that the producers of DCPD-based resin systems for ROMP polymerization have to find the DCPD suppliers whose product has a high purity.



Figure 1. 7. RIM-process of PDCPD products

During the 1980s, resin systems for the molding of polydicyclopentadiene (pDCPD) parts were introduced by the B.F. Goodrich Company (sold as Telene®) and by Hercules (sold as Metton®). Later, Goodrich licensed technology to Nippon Zeon that marketed the product under the Pentam® brand in Asia. These resin systems were based on ill-defined catalysts generated in situ from molybdenum or tungsten salts mixed with cocatalysts, promoters, and/or inhibitors. Curing was effected by mixing the two complementary parts, typically in impingement. Maintaining an air-free, moisture-free environment is crucial for traditional pDCPD catalyst systems to maintain good catalyst reactivity and high extent of curing. The resin systems are processed on the equipment for RIM-

molding. The method allows to receive details with complex structure, up to 100 kg. This molding method does not support large-scale production of more than 15,000 units per year [27].

In the early 1990s, the new generations of well-defined olefin metathesis catalysts such as those developed by Prof. Robert Grubbs and Prof. Richard Schrock were beginning to be evaluated for commercialization in pDCPD materials. The first company recognized the importance of their characteristics and licensed the technology for pDCPD molding from the California Institute of Technology was Advanced Polymer Technologies (APT). APT focused on the development of RIM-prepared or cast components for corrosion applications, typical of traditional pDCPD materials, it promoted new applications in other areas through licensing. In particular, the A.O. Smith Corporation launched a line of high-performance, corrosion-resistant composite pipe products under the trade name Cyonyx®. Cyonyx® offered low weight, excellent impact resistance, and superior resistance to halogens.

In the beginning of the 20th century APT joined Cymetech company and came into possession a high-purity DCPD of Ultrene®. In 2003 Cymetech launched its Prometa® line of “engineering” DCPD resins based on the Grubbs catalysts technology. The new DPCD resin systems had the physical properties of the pDCPD products based on traditional catalysts while offering improvements of reduced sensitivity to impurities and less odor evolution.

Four formulations were introduced for various processes including RIM, rotational molding, resin transfer molding RTM, and VARTM. The primary applications were molded parts for the corrosion industry, parts for agribusiness, tanks for aerospace. Cymetech also investigated the use of pDCPD in liners of composite tanks for cryogenic liquids, based on the work of Toplosky, arguing that pDCPD demonstrates superior elongation at break at -272 °C compared to epoxy and polyester.

Materia company investigated the properties of the material pDCPD: ballistics, containment of the explosion to create a composite material with a high-

performance, but this project was not realized. Materia patented technology related to variable density composites (including syntactic foam and metal-filled tooling and prototyping materials) [29] and methods for adhering hydrocarbon resins such as pDCPD to various surfaces [30]. Materia and a manufacturer of sports equipment Easton codeveloped materials for product lines in the areas of baseball, hockey, and archery equipment.

Polynorbornene, developed by CdF-Chimie, was the first commercial ROMP polymer. It was originally introduced in France in 1976 under the trade name Norsorex®, and though it has since expanded into the global market, it remains a regional product [31].

The monomer for this material, 2-norbornene, is the product of the Diels–Alder reaction between cyclopentadiene and ethylene. 2-norbornene polymerization proceeds in the presence of a $\text{RuCl}_3/\text{HCl}/\text{BuOH}$ catalyst system. It results in a material with an extremely high molecular weight ($> 3\,000\,000\text{ g/mol}$) and predominantly trans olefins.

The high-molecular-weight and unsaturated microstructure impart the material with unusual properties, behaving as both elastomeric and thermoplastic. Norsorex® has a $T_g = 37\text{ }^\circ\text{C}$ that contributes to its remarkable damping properties in shock, vibration, and sound control applications [32]. Due to its low polarity and high molecular weight, Norsorex® can absorb up to 10 times its dry weight in hydrocarbons, forming a gel that maintains reasonable mechanical properties. Accordingly, it has found some application for oil spill cleanup. In addition, hydrocarbon plasticizers can be added to form workable formulations containing $> 400\text{ phr}$ of plasticizer, which allows for polynorbornene formulations with T_g as low as $-60\text{ }^\circ\text{C}$. This product is now marketed by a company Astrotech from Vienna. [27].

Cyclic olefins copolymers are made by copolymerization of norbornene derivatives, by either addition polymerization or ROMP method. Usually they are thermoplastic polymers with high optical transparency; they are used in the production of optical and film and items.

COCs polymers are either homopolymers of one or more norbornenes (Avtrel® by Promerus) or norbornene copolymers with other olefins, such as ethylene (Topas® by Ticona and Apel® by Mitsui). All of them have good optical transmittance over a broad wavelength and thermal range, and compete with high-end PC and poly(methylmethacrylate) (PMMA).

COCs are used as a production material for lenses for laser printers, LCD screens, cell phone cameras, etc. Raw material and polymerization costs are smaller compared to other polymeric materials [27].

Development of the first commercial hydrogenated ROMP polymer, Zeonex®, began at Nippon Zeon in the early 1980s. Zeon was interested by norbornene chemistry grounded in the goal of fully utilizing the C5 by-products from Zeon's isoprene purification facility; the additional production was organized. Norbornene was substituted from DCPD and then was polymerized via ROMP. The resulting linear polymers were thermoplastic, but the residual backbone unsaturation resulted in poor thermal and oxidative stability. In an effort to improve these properties, Zeon investigated the hydrogenation of these materials and found that in addition to improved stability, some hydrogenated polynorbornenes possessed good optical properties [27].

Linear polyalkenamers. ROMP of mono- or polyunsaturated monocyclic alkenes provides linear polymers containing unsaturation at regular intervals along the backbone. The properties of these elastomers depend on the degree of unsaturation (dictated by the monomer) and the cis/trans olefin ratio (determined by the polymerization conditions).

Only one polyalkenamer, polyoctenamer, has achieved commercialization, and this is polyoctenamer (its trade mark is Vestenamer®) by Huls company (now known as Evonik). During the production cyclooctene Vestenamer® is polymerized by a catalyst system based on WCl₆ which is dissolved in hexane at temperatures below 100 °C. The resulting product is a linear polymer with a molecular weight of 50,000-100,000 g / mol, but about 25% of polyoctenamer is monocyclic polymers resulting by “backbiting reaction (see “Secondary ROMP

reactions". The olefins in Vestenamer® are predominantly trans, with the two commercially available grades of Vestenamer® possessing cis/trans ratios of 20:80 and 40:60.

The combination of high cyclic content, low branching, and trans unsaturation imparts Vestenamer® with an unusual combination of properties compared to other elastomeric materials. The high trans content causes it to be semicrystalline in the solid state. The mixture of cyclic and linear polymer chains results in relatively low-melt viscosity that makes Vestenamer® useful for certain applications such as asphalt modification.

In addition to the industry directions which are already implemented, ROMP also demonstrates great potential in the advanced field of the self-healing materials. The self-healing systems with microencapsulated endo-DCPD such as the first-generation Grubbs catalyst and ROMP initiator, located in an epoxy matrix [29].

1.5 Surface modification of polymeric materials

Surface treatment is the most perspective in a practical aspect and the most interesting as one among the various methods of polymer modification. Surface modification of polymeric materials and their products is an actively developing multi-level scientific field. The main object of the field is the surface transformation and transfer layers. The transformation based on the known polymers allows developing new materials technologies with the improved set of physical, chemical and performance properties [42].

Chemical polymer modification is a process where the starting polymer subjected to physical or chemical influences. As a result, it is converted into other new polymer with other chemical structure.

Brahonno who received nitrocellulose by nitric acid action on cellulose carried out first polymer modification reaction. Later the reactions of that kind were realized in a number of natural polymers with production of various cellulose derivatives, starch, protein, natural rubber and other polymers. Further synthetic

polymers, such as polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene and others became agents for the modification reaction.

