

УДК 541.64 : 547.514

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО КЛАССА ПОЛИМЕРНЫХ И ПОЛИМЕР-КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2019 г. В. В. Афанасьев^{а,*}, Т. М. Юмашева^а, Н. Б. Беспалова^а

^аОбщество с ограниченной ответственностью “Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр. 55/1, стр. 2, Россия

* e-mail: afanasievvv@rn-rdc.ru

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 08.04.2019 г.

Разработана линейка высокоэффективных рутениевых катализаторов с N-содержащими заместителями в бензилиденовом лиганде, различающихся скоростью инициирования реакции метатезисной полимеризации дициклопентадиена. Выбор оптимального катализатора обеспечивает возможность регулирования в широком диапазоне времени жизни реакционной смеси мономер–катализатор, что делает эффективным использование различных технологий производства полимерных и композиционных материалов. На основе новых катализаторов разработана серия инновационных полимерных и полимер-композитных материалов с полимерной матрицей из готового мономера – сырья нефтехимических производств – дициклопентадиена. Полимерные материалы отличаются уникальным сочетанием высоких механических свойств и термической стабильности в широком диапазоне температур (от –60 до +320°С), что позволяет использовать их в различных климатических зонах. Композиты с матрицей на основе полидициклопентадиена не уступают, а по ряду показателей превосходят, коммерчески доступные аналоги, базирующиеся на эпоксидных и полиэфирных смолах.

DOI: 10.1134/S2308114719010011

ВВЕДЕНИЕ

Процессы метатезисной полимеризации цикло- и полициклоолефинов представляют значительный интерес, поскольку открывают легкий путь к созданию универсального набора новых полимерных продуктов с широким диапазоном свойств. Первые процессы крупномасштабного производства материалов на основе полидициклопентадиена (ПДЦПД) были разработаны более 40 лет назад для продуктов с близкими свойствами торговых марок Metton® и Telene®. Производство изделий осуществляется с использованием RIM-процесса (Reaction Injection Molding, литье под давлением). Характерной особенностью пластиков Telene и Metton является сильный неприятный запах остаточного мономера, поэтому они используются только для производства деталей экстерьера в основном в автомобильной промышленности [1]. Производство полимер-композитных материалов по RIM-технологии невозможно.

Открытие карбеновых комплексов рутения – катализаторов метатезиса олефинов [2, 3] (проф. Р. Граббс, Нобелевская премия 2005 г.) и их использование в процессах метатезисной полиме-

ризации с раскрытием цикла в циклоолефинах позволило реализовать новые, невозможные ранее направления получения полимерных и полимер-композитных материалов на основе полидициклопентадиена. Преимуществами рутениевых катализаторов являются: устойчивость к воздействию кислорода, влаги и большому ряду полимерных добавок и модификаторов. Ранее такие катализаторы представляли в основном научный интерес. В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к их практическому применению с целью получения полимерных материалов с широким диапазоном свойств, поэтому актуальность приобретают разработки в области создания новых материалов из полидициклопентадиена с использованием модифицированных катализаторов для их получения. Одним из направлений модификации является создание так называемых латентных катализаторов, приобретающих активность при дополнительном воздействии, главным образом под действием повышенных температур [2]. Такие катализаторы оказались особенно востребованными для метатезисной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД), когда одновременно протекает метате-

зисная полимеризация с раскрытием норборненового цикла и сшивка с участием двойной связи циклопентенового фрагмента. Ранее использовались классические двух- и более компонентные W-каталитические системы, проявлявшие активность при комнатной температуре [2, 3]. Активно протекавшая полимеризация создавала технологические проблемы, в частности, с эффективным перемешиванием реакционной смеси. Это приводило к неполной конверсии мономера, что служило причиной сильного неприятного запаха в получаемом материале, его неоднородности и, как следствие, ухудшению эксплуатационных свойств. В настоящей работе приведены результаты разработки линейки новых карбеновых комплексов рутения с N-содержащими заместителями в бензилидене фрагменте. Благодаря координации с рутением N-содержащие заместители придают “латентные” свойства катализаторам, обеспечивая их активность при повышенной температуре. Такие катализаторы могут быть равномерно диспергированы в мономере, а при дальнейшем нагревании смеси ведут более эффективную полимеризацию ДЦПД и последующее сшивание полимера.

Использование нового поколения рутениевых катализаторов открыло возможности получения не только новых полимерных продуктов, но и полимерных композитов с матрицей на основе полидициклопентадиена, которые по прочностным характеристикам соизмеримы, а по термостойкости и диэлектрическим свойствам превосходят коммерчески доступные аналоги, базирующиеся на эпоксидных и полиэфирных смолах [4–13]. Формирование изделий из указанных материалов возможно с применением широкого спектра методов переработки полимерных продуктов, включающих RIM-технологии, RTM-формование, VARTM-формование, ротационное формование, пултрузию, центробежное литье, 3D печать [14–18].

Уникальная комбинация физико-механических свойств открывает возможности использования материалов на основе ПДЦПД в изделиях конструкционного назначения, для хранения и транспортировки сжиженных газов (баллоны, резервуары, трубы), для полимерных покрытий и т.д. Спектр их применения очень широк: автомобильная, авиационная, судостроительная, электротехническая, нефтедобывающая промышленности и т.д. Важное преимущество для перспектив промышленного производства — доступность сырья дициклопентадиена, готового мономера из процесса пиролиза, содержание которого в фракциях пиролиза (C5, C9) составляет 15–20%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-механические испытания проводили на электромеханической испытательной машине “Hounsfield H100 KS” (“Tinius Olsen”): растяже-

ние — ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638, ISO 527-1, ISO 527-2, ISO 527-3), ГОСТ 25.601-80 (ASTM D 3039, ISO 527-4, ISO 527-5); изгиб — ГОСТ 4648-2014 (ASTM D 790, ISO 178), ГОСТ 25.604-82 (ASTM D 7264, ISO 14125); сжатие — ГОСТ 4651-2014 (ASTM D 695, ISO 604); маятниковом копере “CEAST 9050” (“Instron”) — определение ударной вязкости — ГОСТ 4647-2015 (ASTM D 6110, ISO 179-1); термомеханическом анализаторе Q400 (“TA Instruments”) — определение температуры стеклования и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) методом ТМА — ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2); твердомере “Rockwell 574” — определение твердости по Роквеллу — ГОСТ 24622-91 (ASTM D 785, ISO 2039-2). Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{31}P регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE-400”, спектры ЯМР ^1H — на частоте 400 МГц, спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ — на частоте 161.8 МГц.

Катализаторы метатезисной полимеризации 1–5 и 7–10 получали в соответствии описанными методиками [19–21], катализатор 6 — по модифицированной методике. Растворители диоксан, толуол, ацетон, метанол, хлористый метилен, гексан обезвоживали и дегазировали по общепринятым методикам [22]. Реагенты 2-(диэтиламино)стирол [23], *трис*-(трифенилфосфин)рутеций(II)дихлорид [24], 1,3-*бис*-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидин [25] получали в соответствии с описанными методиками. Коммерчески доступные реагенты трициклогексилфосфин 98% (“Molekula”), 1,1-дифенил-2-пропин-1-ол 98% (“ACROS Organics”), HCl 4М раствор в диоксане (“Sigma-Aldrich”), этиленгликольдиметакрилат 98% (ЭГДМА) (“Sigma-Aldrich”), глицидилметакрилат $\geq 97.0\%$ (ГМА) (“Sigma-Aldrich”), триметилпропантриметакрилат техн. (ТМПТМА) (“Sigma-Aldrich”), ди-*трем*-бутилпероксид 98% (ДТБП) (“Sigma-Aldrich”), 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан 95% (“Acros Organics”) использовали без дополнительной очистки.

Получение катализатора 6

В сосуд Шленка объемом 1000 мл помещали 57.7 г (0.059 моля) *трис*-(трифенилфосфин)рутеция дихлорида, 15 г (0.071 моля) 1,1-дифенил-2-пропин-1-ола, прибор заполняли аргоном, добавляли 400 мл абсолютного диоксана и нагревали до 90°C в атмосфере аргона. Затем вводили 11.8 л (0.047 моля) 4М раствора HCl в диоксане и реакционную смесь перемешивали 15 мин при 90°C. Смесь упаривали в вакууме, остаток суспендировали в 600 мл ацетона и добавляли 36.7 г (0.13 моля) трициклогексилфосфина при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали 3 ч при комнатной температуре, затем переносили на фильтр, осадок отфильтровывали

в токе аргона и промывали на фильтре ацетоном (-30°C , 3×200 мл), сушили в вакууме при $50-60^{\circ}\text{C}$. Получили дихлоро-(3-фенил-1H-инденилиден)-бис-(трициклогексилфосфин) рутений **In(I)** 56.5 г (0.052 моля, 88.2%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д., C_6D_6): 32.1.

Смесь 40.402 г (43.772 ммоль) комплекса **In(I)** и 31.688 г (74.420 ммоль) 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидина в 900 мл сухого толуола дегазировали и перемешивали в вакууме 16 ч при 75°C . Затем охлаждали, заполняли реакционную колбу аргоном, вводили 29.037 г (153.339 ммоль) 2-(диэтиламинометил)стирола и перемешивали в вакууме при 85°C в течение 3 ч. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли при перемешивании равный объем (900 мл) гексана. Выпавший осадок отделяли, пропустив смесь через 40 г силикагеля. Силикагель промывали смесью толуол : гексан = 3 : 2 (900 мл). Растворители упаривали в вакууме, к остатку добавляли 250 мл гексана, растирали и выдерживали 1 ч при -20°C . Суспензию отфильтровывали, промывали 3×80 мл холодного гексана и сушили. Осадок растворяли в 250 мл дихлорметана, добавляли при перемешивании 250 мл метанола и на ротормном испарителе (без нагревания) удаляли дихлорметан. После упаривания дихлорметана выдерживали колбу 1 ч при -20°C . Осадок отфильтровывали, промывали 2×80 мл холодного метанола и 80 мл холодного гексана, сушили в вакууме. Получили [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазол-идинилиден]дихлоро(о-N,N-диэтиламино метилфенилметиленил)рутений (катализатор 6) 20.585 г (31.491 ммоль, 71.9%) Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CD_2Cl_2): 0.45 (6H, т, J 7.0 Гц, CH_2CH_3), 1.87–2.03 (2H, м, NCH_2CH_3), 2.33 (9H, с, CH_3Ar), 2.43 (3H, с, CH_3Ar), 2.62 (6H, с, CH_3Ar), 2.79–2.99 (2H, м, NCH_2CH_3), 3.85–4.10 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.20 (2H, с, NCH_2Ar), 6.60 (1H, д, J 8.2 Гц, H_{Ar}), 7.00 (1H, д, J 8.2 Гц, H_{Ar}), 7.02 (4H, с, H_{Ar}), 7.16 (1H, т, J 8.2 Гц, H_{Ar}), 7.50 (1H, т, J 8.2 Гц, H_{Ar}), 18.70 (1H, с, $\text{Ru}=\text{CH}$).

Образцы полимерных матриц и композитных материалов с дисперсными наполнителями изготавливали методом литья в виде пластин 9×13 см толщиной 4 мм, образцы стеклопластиков – в виде пластин 210×297 см толщиной 3.5 мм методом ручной выкладки и вакуумной инфузии. Тестовые образцы для испытаний вырезали на фрезерном станке в соответствии с требованиями указанных стандартов испытаний.

Композиция 1

ДЦПД в количестве 100 г помещали в стеклянный стакан, снабженный магнитной мешалкой и цифровым измерителем температуры. Мономер

нагревали до температуры 35°C и при перемешивании вводили раствор 7.1 мг катализатора 6 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 70000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 0.5–1.0 мин и заливали в металлическую форму, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, повышали температуру до $150-170^{\circ}\text{C}$ и выдерживали на протяжении 1 ч. Получили твердый прозрачный образец без запаха.

Композиция 2

ДЦПД в количестве 100 г помещали в колбу, снабженную магнитной мешалкой и цифровым измерителем температуры. Мономер нагревали до температуры 50°C , вводили 5 г блок-сополимера Kraton 1104 и перемешивали до полного растворения гранул. Полученную смесь охлаждали до 30°C и добавляли раствор 7.6 мг катализатора 9 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 70000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 0.5 мин и заливали в металлическую форму, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, повышали температуру до $150-170^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение 1 ч. Получили твердый полупрозрачный образец без запаха.

Композиция 3

ДЦПД в количестве 100 г помещали в колбу, снабженную магнитной мешалкой и цифровым измерителем температуры. Мономер нагревали до температуры 33°C и вводили 3 г ЭГДМА, 0.5 г ГМА и 2 г ДТБП. В полученную смесь добавляли раствор 6.9 мг катализатора 2 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 70000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 1 мин и заливали в металлическую форму, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, повышали температуру до $170-200^{\circ}\text{C}$ и выдерживали на протяжении 1.5 ч. Получили твердый желтоватый образец без запаха.

Композиция 4

ДЦПД в количестве 100 г помещали в колбу, снабженную магнитной мешалкой и цифровым измерителем температуры. Мономер нагревали до температуры 33°C и вводили 3 г ЭГДМА и 2 г 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана. В полученную смесь добавляли раствор 9.9 мг катализатора 6 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 50000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 1 мин и заливали в металлическую форму, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, температуру повышали до 270°C и выдерживали в течение 1.5 ч. Получили твердый темно-желтоватый образец без запаха.

Методика получения образцов композиционных материалов с дисперсными наполнителями (стеклянные микросферы, воластонит, гидроксид алюминия)

ДЦПД в количестве 100 г помещали в колбу, снабженную механической мешалкой и цифровым измерителем температуры. Мономер нагревали до температуры 33°C и вводили 3 г ЭГДМА, 0.5 г ГМА и 2 г ДТБП. В полученную смесь добавляли раствор 6.9 мг катализатора 2 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 70000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 1 мин, вводили дисперсный наполнитель в заданном количестве и перемешивали 5 мин. Затем заливали в металлическую форму, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, повышали температуру до 170–200°C и выдерживали 1.5 ч. Получили твердый образец без запаха.

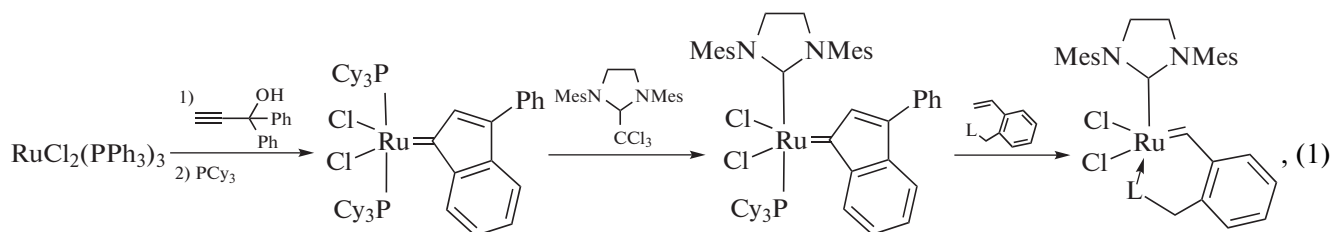
Методика получения образцов композиционных материалов с тканевыми наполнителями

ДЦПД в количестве 100 г помещали в колбу, снабженную механической мешалкой и цифро-

вым измерителем температуры. Мономер нагревали до температуры 33°C и вводили 3 г ЭГДМА, 0.5 г ГМА и 2 г ДТБП. В полученную смесь добавляли раствор 6.9 мг катализатора 2 (мольное соотношение ДЦПД : катализатор = 70000 : 1) в 0.1 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 1 мин. Ткань послойно укладывали в пресс-формы и пропитывали полученной смесью вручную или методом вакуумной инфузии, нагревали до 50°C и выдерживали 15 мин, повышали температуру до 170–200°C и выдерживали 1.5 ч. Получили твердый образец без запаха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

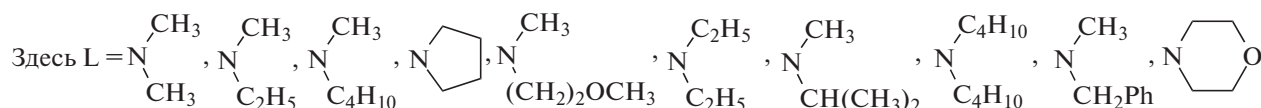
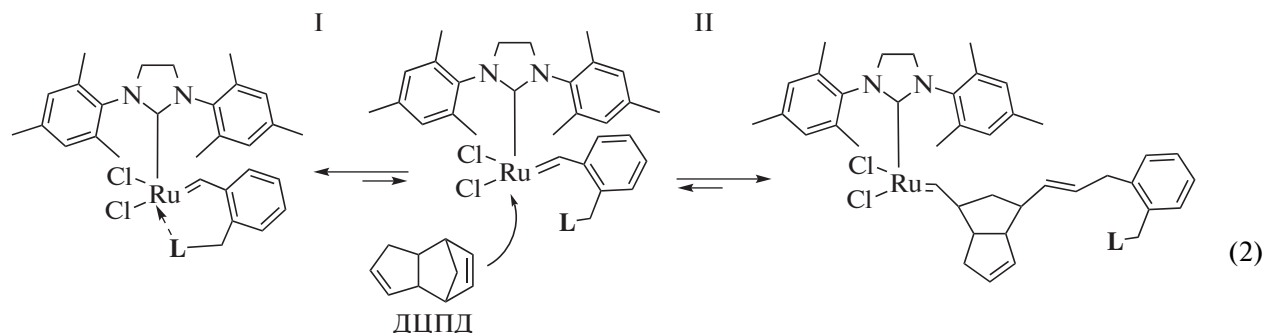
Нами разработана собственная серия высокоэффективных рутениевых катализаторов метатезисной полимеризации, по каталитической активности не уступающих зарубежным аналогам [19–21]. Синтез катализаторов реализован исходя из доступного рутенийсодержащего предшественника *трис*-(трифенилфосфин)рутений дихлорида:



где Mes = 2,4,6-триметилфенил, L = NR₂, Cy – циклогексил.

Важной особенностью разработанной линейки катализаторов является их отличие в скорости инициирования реакции полимеризации ДЦПД, достигаемое за счет различия в пространственных свойствах

заместителя L в бензилиденовом фрагменте катализатора. Ниже представлены структуры синтезированных Ru-катализаторов и схема инициирования процесса полимеризации ДЦПД с их участием.



в катализаторах 1–10 соответственно.

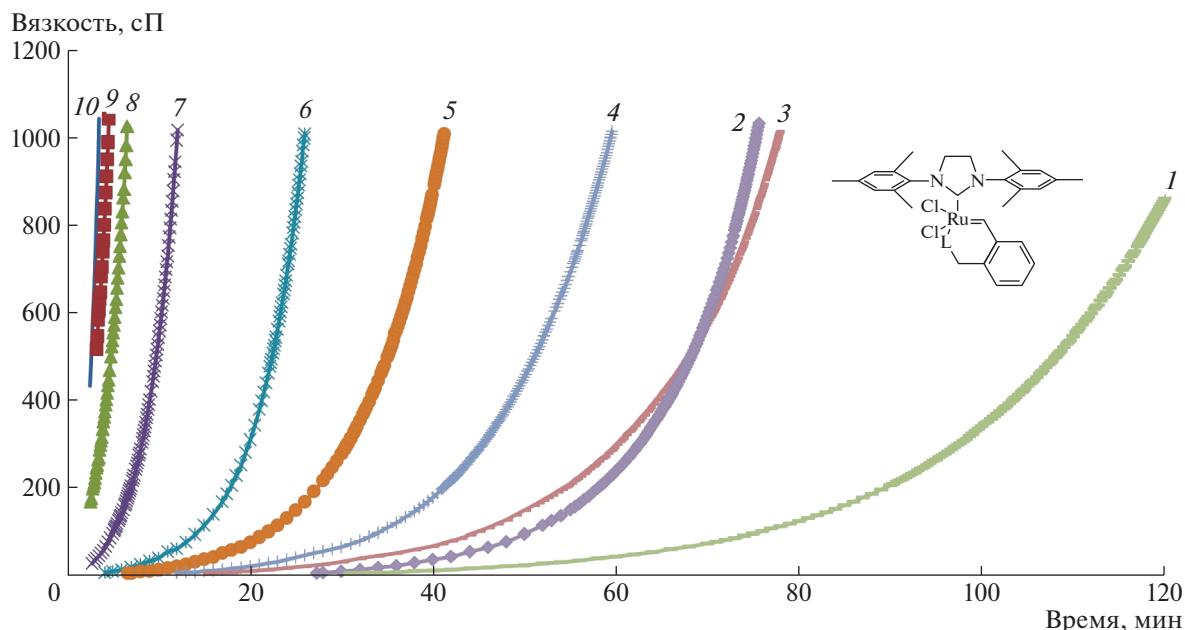


Рис. 1. Динамика изменения вязкости реакционной смеси мономер—катализатор в зависимости от структуры катализатора. Номера кривых соответствуют L в катализаторах 1–10 (см. схему (2)).

При взаимодействии катализатора с мономером на первой стадии процесса происходит медленная диссоциация лиганда L, обеспечивающая возможность подхода молекулы мономера к активному рутениевому центру катализатора. Далее в результате метатезисного раскрытия цикла в молекуле ДЦПД полимерная цепь быстро растет.

Для оценки влияния структуры лиганда на развитие полимеризации ДЦПД исследована зависимость времени набора вязкости до точки гелеобразования от структуры катализатора (рис. 1). В качестве тестовой была выбрана смесь ДЦПД : катализатор при мольном соотношении 70000 : 1. Вязкость определяли при 35°C на вискозиметре марки DV-E (“Brookfield”) с термостатируемой ячейкой (шпиндель S63, скорость вращения 100 об/мин, объем пробы 14.5 мл). Установлено, что с увеличением стерической затрудненности лиганда L, время достижения точки гелеобразования сокращается (рис. 1). Данная закономерность обусловлена взаимным отталкиванием лиганда L и 2,4,6-триметилфенильного заместителя в имидазолиновом фрагменте катализатора, облегчающем раскрытие хелатного цикла Ru-L (схема 2, стадия I).

Возможность регулирования времени жизни реакционной смеси мономер—катализатор путем выбора оптимально подходящего катализатора из разработанной линейки в перспективе позволит адаптировать ДЦПД-композиции к требованиям различных технологий производства полимерных и композиционных материалов: литья, намотки,

инфузии, пултрузии и т.д. Время формирования полимерного изделия в зависимости от выбранного катализатора может варьироваться в широком временном интервале от нескольких минут до нескольких часов без потери качества полимера. Исходя из полученных данных, катализаторы 1–4 могут быть использованы для получения композиционных изделий методом вакуумной инфузии и намотки. Катализаторы 8–10 перспективны для RIM- и RTM-литья. Катализаторы 4–7 целесообразно использовать в процессах намотки, литья и пултрузии.

Нами разработана серия полимерных и полимер-композитных материалов на основе полидициклопентадиена с использованием собственных рутениевых катализаторов. Высокая эффективность катализаторов обеспечивает их низкий расход: от 50 до 125 г на 1 тонну дициклопентадиена, что соответствует мольному соотношению катализатор : ДЦПД от 1 : 100000 до 1 : 40000. Получаемые материалы, в отличие от Telene и Metton, не имеют запаха остаточного мономера и характеризуются широким спектром эксплуатационных свойств, простотой изготовления различных изделий заданной формы [26–32].

Полимерные материалы на основе ПДЦПД

ПДЦПД, получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, представляет собой трехмерный полинепределительный реактопласт. На первом этапе процесса преобладает рост линейных макромолекул с раскрытием норборне-

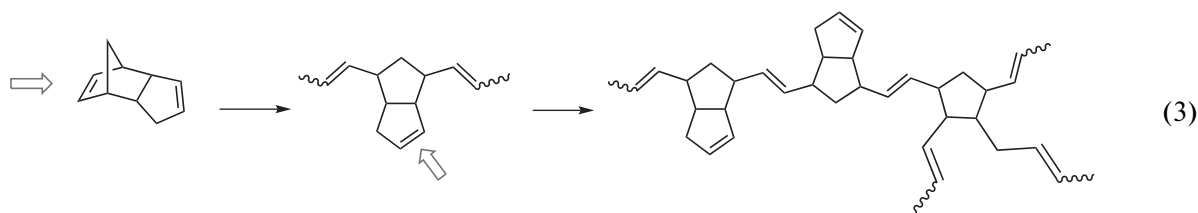
Таблица 1. Физико-механические характеристики матриц на основе ПДЦПД

Композиция	$T_g, ^\circ\text{C}$	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа	Изгибающее напряжение при прогибе 1.5 h, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Сжимающее напряжение при деформации 25%, МПа	Ударная вязкость по Изоду*, кДж/м ²
		растяжение				изгиб			сжатие	
1 (базовая)	160	51.0	6.6	36.2	67.0	1.7	66.0	—	66.0	—/4.9
2	165	44.7	5.3	41.8	133.0	1.5	—	—	—	187.0/65.6
3	180	—	—	60.0	7.0	2.2	65.0	—	110	20.0/—
4	>300	—	—	41.0	2.5	2.5	—	60	240	4.5/—

*В числителе — без надреза, в знаменателе — с надрезом.

нового цикла. На завершающей стадии в реакцию частично вступают менее активные циклопенте-

новые фрагменты, приводящие к поперечной сшивке полимерных цепей:



По физико-механическим свойствам немодифицированный ПДЦПД представляет собой полимерный материал с температурой стеклования 140–150°C с выраженным пределом текучести при растяжении, подверженный пластическим деформациям (табл. 1).

Введение в мономер различных модифицирующих добавок позволяет варьировать физико-механические характеристики исходной полимерной матрицы в широком диапазоне, что значительно расширяет возможности применения материалов на основе ПДЦПД.

Так, добавление в ДЦПД 5 мас. % блок-сополимера стирол–изопрен–стирол Kraton 1104, приводит к многократному увеличению ударной вязкости ПДЦПД-композиции с 4.9 до 65.6 кДж/м² (табл. 1). Столь существенный рост вязкости может быть обусловлен противодействием эластомерных фрагментов в структуре ПДЦПД процессу развития трещины при разрушающих дефор-

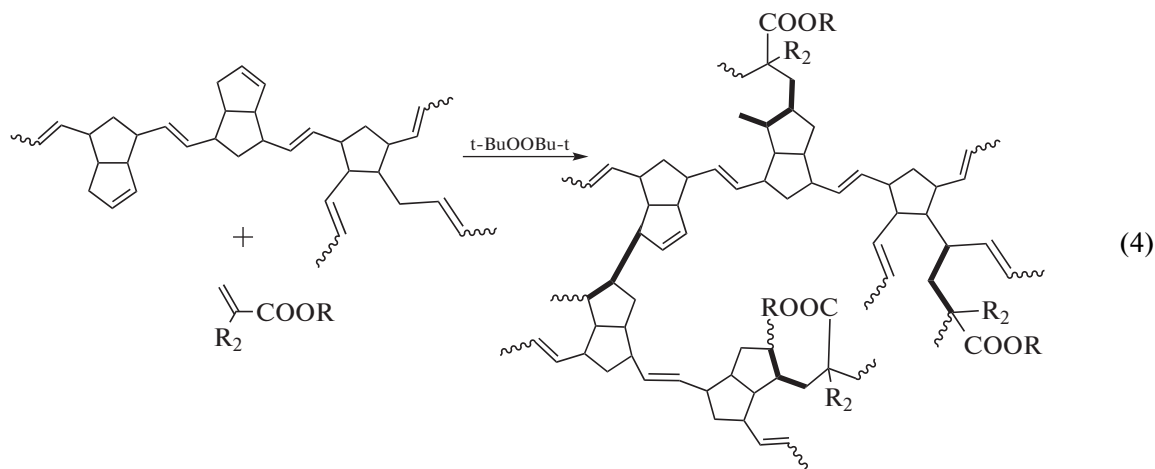
мациях. Ударопрочные полимерные материалы на основе ПДЦПД можно рассматривать в качестве альтернативы поликарбонату или сверхвысокомолекулярному ПЭ. Преимущество ПДЦПД заключается в невысокой стоимости и технологической простоте формования изделий сложной формы методом литья, что для поликарбоната и сверхвысокомолекулярного ПЭ нереализуемо.

Низкотемпературные исследования композиции 2 показали, что ударная вязкость материала по Изоду (без надреза) увеличивается при снижении температуры: 187 (23°C), 199 (–23°C), 216 (–40°C) и 226 (–60°C), кДж/м² соответственно. Разрушение материала имеет вязкоэластичный характер. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения указанного выше материала в условиях низких температур (“арктические материалы”).

Наличие в полимерной структуре ПДЦПД кратных связей обеспечивает возможность

осуществления дополнительной модификации полимерной матрицы путем совмещения по-

следовательных процессов метатезисной и радикальной:



Совместное внесение в мономер добавок функциональных метакрилатных сомономеров (0.5–5.0%) ГМА, ЭГДМА, ТМПТМА и т.д., а также радикальных пероксидных инициаторов (1–3%) ДТБП, дикумилпероксида приводит к получению полимерных материалов с высокой плотностью поперечной сшивки, отличающихся большей прочностью и термостойкостью (табл. 1). Полимерная композиция с добавлением (0.5–1.0%) ГМА может быть рекомендована в качестве связующего для получения полимер-композитных материалов, поскольку обладает улучшенной адгезией к различным армирующим материалам и наполнителям.

Физико-механические свойства ПДЦПД можно варьировать также путем изменения режима отверждения. Повышение температуры постотверждения материала с 150–200°C (композиция 3) до 250–300°C (композиция 4) при условии введения в мономер 2–3% высокотемпературного радикального инициатора 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана ($t_{1/2}$, 1 ч, 258°C) позволяет получать полимерные материалы, отличающиеся очень высокой термической стойкостью (более 300°C), высокой прочностью при сжатии (табл. 1). Преимущество таких полимеров состоит в низком набухании в углеводородных средах и в высокой стойкости к воздействию кислот и щелочей. Результаты испытаний химической стойкости образцов ПДЦПД 3 и 4 в различных средах, согласно ГОСТ 12020-72, представлены в табл. 2.

Одним из перспективных направлений использования термостойкой ПДЦПД композиции 4 является возможность получения на ее основе синтетического полимерного проппанта — расклинивающего наполнителя для применения в технологии гидравлического разрыва пласта при нефтедобыче [29–31].

Композитные материалы на основе ПДЦПД

Рынок полимерных композитов является относительно новым для России и базируется в основном на импортном сырье — эпоксидных, полиэфирных, винилэфирных смолах. В связи с этим разработка собственных полимер-композитных материалов с матрицей из полидидициклопентадиена позволит осуществить импортозамещение в ряде востребованных производств.

Система ДЦПД–катализатор — уникальная база для создания композитных материалов на основе стекло- и углеволокон и тканей, порошковых наполнителей. Возможность управления процессом, находя оптимальный катализатор с различными лигандами, позволяет подобрать систему ДЦПД–катализатор с низкой начальной вязкостью, что существенно облегчает процесс получения композитных материалов по технологиям вакуумного формования и инфузии.

Композитные материалы на основе ПДЦПД отличаются от аналогов, полученных с использованием эпоксидных, полиэфирных и винилэфирных связующих, долговечностью в условиях циклических нагрузок, обусловленной уникальной комбинацией высокой жесткости и высокой ударной вязкости, а также широким диапазоном рабочих температур (от –60 до +320°C). Другими важными эксплуатационными свойствами являются: низкое водопоглощение и значительно более высокая химическая стойкость в агрессивных средах по сравнению с эпоксидными и полиэфирными матрицами.

Композитные материалы со стеклонеполнителями

Для получения стеклокомпозитного материала в качестве связующего была выбрана композиция на основе ДЦПД, аналогичная композиции

Таблица 2. Показатели стойкости образцов ПДЦПД в различных средах

Условия выдержки		Изменение массы, %	
		композиция 3	композиция 4
37% HCl, 23°C	1 неделя	0.50	0.50
NaOH (30% водный раствор), 23°C	1 неделя	0.01	0.01
Вода, 100°C	6 ч	0.20	0.20
Метанол, 23°C	1 неделя	0.40	0.40
	26 недель (0.5 года)	2.90	2.90
Пентан, 23°C	1 неделя	1.20	0.02
	26 недель (0.5 года)	9.0	0.30
Толуол, 23°C	1 неделя	4.50	0.02
	26 недель (0.5 года)	0.30	0.30

Таблица 3. Физико-механические характеристики полимерных матриц на основе ПДЦПД (композиция 3) и Derakane 8090

Матрица на основе	T_c , °C	КЛТР, мкм/(м °C)	Модуль упругости, ГПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе прочности, %	Модуль упругости, ГПа	Изгибающее напряжение при прогибе 1.5h, МПа	Ударная вязкость по Шарпи (без надреза), кДж/м ²	Твердость по Роквеллу (шкала М)
		растяжение				изгиб			
Derakane	88	86	2.8	63.5	4.4	2.9	86.8	41 (хрупкое разрушение)	86
ПДЦПД	151	82	2.0	58.7	6.6	2.2	66.2	102 (изогнут)	78

3, содержащая в качестве добавок функциональные метакрилаты 0.5% ГМА и 2% ЭГДМА и радикальный инициатор 2% ДТБП, обеспечивающая после постотверждения при 150°C получение полимерной матрицы ПДЦПД с физико-механическими свойствами, представленными в табл. 3. По сравнению с матрицей на основе винилэфирной смолы Derakane 8090 матрица на основе ПДЦПД имеет значительное преимущество по ударной вязкости. Так, при испытаниях по методу Шарпи (без надреза) образец ПДЦПД не разрушается при 102 кДж/м², тогда как образец на основе Derakane 8090 хрупко разрушается уже при 41 кДж/м². Кроме того, более высокая температура стеклования ПДЦПД (рост на 63°C по сравнению с Derakane 8090) предполагает более

высокую теплостойкость композитов с данной матрицей.

Таким образом, использование ДЦПД в качестве связующего перспективно для изготовления стеклокомпозитных изделий, сочетающих высокие механические показатели, теплостойкость и ударопрочность.

Сравнение физико-механических показателей стеклопластиков, армированных однонаправленным стекловолокном Advantex R25H (Owen Corning) и полученных на базе ДЦПД-связующего и винилэфирной смолы (табл. 4) показало, что прочность при растяжении композита на основе ПДЦПД выше, чем у композита на основе Derakane 8090. Отмечено увеличение максимально выдерживаемого образцом напряжения на 13%.

Таблица 4. Основные физико-механические показатели стеклокомпозитов на основе ПДЦПД (композиция 3) и Derakane 8090 с наполнителем Advantex R25H

Композит на основе	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе прочности, %	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Деформация при пределе прочности, %	Ударная вязкость по Шарпи (0° без надреза), кДж/м ²	Твердость по Роквеллу (шкала М)
		растяжение (0°)			изгиб (0°)				
Derakane	1.96	51.8	826	2.1	45.6	1144	3.7	398 (Р – частичное разрушение)	88
ПДЦПД	1.94	50.5	938	3.1	45.6	1090	3.3	388 (Р – частичное разрушение)	89

Таблица 5. Физико-механические показатели композиционных материалов со стеклотканью Т-11 ГВС-9

Стеклопластик	Содержание волокна, мас. %	Плотность, г/см ³	T _c , °C	Модуль упругости, ГПа	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Ударная вязкость по Изоду (без надреза), кДж/м ²	Кислородный индекс, %
				растяжение (основа)		изгиб (основа)		сжатие		
Тип 1	71	1.76	152	26.2	488	26.0	709	510	200.0	27
Тип 2 (негорючий)	54	1.91	156	21.6	318	19.8	442	–	117.0	59

По аналогии со сказанным выше получена серия стеклопластиков с матрицей на основе ПДЦПД (композиция 3), армированных стеклотканью Т-11 ГВС-9. Физико-механические характеристики полученных материалов приведены в табл. 5. Следует отметить, что один из образцов (тип 2) отличается пониженной горючестью благодаря использованию добавки 50 мас. % по отношению к ДЦПД антипирена Apyral 40VS1 (гидроксида алюминия). Оба наполнителя (стеклоткань и антипирен) имеют заводской аппрет на

основе винилсилана, обеспечивающий надежное совмещение с матрицей на основе ПДЦПД.

Композитные материалы со стеклянными микросферами

Использование полых стеклянных микросфер в качестве наполнителя ПДЦПД позволяет существенно уменьшить плотность, минимизировать степень усадки, повысить прочность композита при сжатии без заметного снижения упруго-прочностных свойств, что расширяет сферы

Таблица 6. Сравнение основных физико-механических показателей сферопластиков

Матрица	Марка материала матрицы	Плотность, г/см ³	T_c , °C	Прочность при сжатии, МПа	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	КЛТР (60°C), мкм/(м °C)	Твердость по Роквеллу (шкала R)	Ударная вязкость, кДж/м ²
ПДЦПД	Композиция 3	0.77	169	138.2	2.2	41.9	64.7	38.6	50	6.1
Эпоксид	ЭДС	0.68–0.75	80–150	55–110	1.5–3.0	19–25	–	–	–	3–7
	AI-44	0.71	140	103	–	38	–	–	–	–
Полиэфир	СПС	0.60–0.75	80–110	40–55	0.9–1.2	10–13	–	–	–	1–2

Таблица 7. Физико-механические характеристики композитов на основе ПДЦПД с наполнителем волластонит

Марка волластонита	Содержание наполнителя, мас. %	Плотность, г/см ³	T_c , °C	КЛТР при 60°C, мкм/(м °C)	α по Изоду, кДж/м ²	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе прочности, %	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Деформация при разрушении, %	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Деформация при разрушении, %	Модуль упругости, ГПа
						растяжение			изгиб			сжатие		
Миволл 30-96	67.5	1.79	151	60.0	14.6	61.8	1.5	8.6	103.0	2.0	7.6	139	17.1	8.5
FW325	67.5	1.77	169	62.7	14.2	74.3	1.3	9.2	112.0	1.6	9.8	164	11.1	9.9
Wicroll 10	40.0	1.37	191	87.3	28.8	72.0	3.3	4.9	125.5	3.9	5.1	144	23.5	5.0

практического применения материалов. Физико-механические показатели композитов на основе ПДЦПД близки к таковым для материалов на основе эпоксидной матрицы и значительно превосходят изделия из полиэфирных смол [32, 33].

Сравнительные характеристики ПДЦПД-сферопластика с микросферами iM30K, аппретированными 3-метакрилоксипропилтрис(триметилсилокси)силаном, и коммерческих сферопластиков представлены в табл. 6.

Как следует из представленных данных, сферопластики на основе ПДЦПД (Композиция № 3)

превосходят коммерческие марки компаний Syn-Foam [34] и Аквасинт [35] по термостойкости и механической прочности.

Композитные материалы с волластонитом

Известно, что волластонит может применяться в качестве усиливающего наполнителя для повышения прочности и модуля упругости полимерного материала, его деформационной стабильности и механической прочности.

Разработана серия композитных материалов на основе ПДЦПД с наполнителем волластонитом

том [36]. Использованы коммерчески доступные марки волластонита: FW325, Wicroll 10 (“Nordkalk”, Финляндия) и Миволл 30–96 (“Геоком”, Россия), аппретированные винилтриметоксисилом. Основные показатели полученных материалов представлены в табл. 7.

Полученные материалы отличаются повышенной твердостью и износостойкостью. Стоит отметить, что наиболее перспективными для использования являются мелкодисперсные марки волластонита Wicroll 10 с ярко выраженной игольчатой формой кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и использован для получения новых полимеров и полимер-композитов ряд новых эффективных катализаторов карбеновых комплексов рутения с азот-содержащими заместителями в бензилиденовом фрагменте катализатора. Показаны перспективы создания нового класса полимерных и полимер-композитных материалов на основе дициклопентадиена — доступного нефтехимического сырья. Получены полимерные материалы с уникальным сочетанием высоких механических свойств и термической стабильности в широком диапазоне температур. Композиты с матрицей на основе полидициклопентадиена не уступают, а по ряду показателей превосходят коммерчески доступные аналоги. Разработанные материалы с широким диапазоном эксплуатационных характеристик открывают перспективы использования в различных областях: судо-, авто-, авиастроение, оборудование для нефтедобычи, хранения и транспортировки углеводородного сырья, электротехнической промышленности, железнодорожной отрасли и других.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamada M., Oshiki T. // J. Synth. Org. Chem. Jpn. 2017. V. 75 № 2. P. 111.
2. Grubbs R.H. Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 1. Ch. 1.6. P. 61.
3. Mol J.C. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 213. № 1. P. 39.
4. <http://www.materia-inc.com/products/thermoset-resins/features-benefits>
5. Masuzaki Y., Ohki Y., Tian F., Kozako M., Kamei N. // IEEE Trans. on Fundamentals Mater. 2015. V. 135. № 2. P. 82.
6. Yoshida K., Kozako M., Ishibe S., Hikita M., Kamei N. // IEEE Trans. on Fundamentals Mater. 2016. V. 136. № 5. P. 324.
7. Masuzaki Y., Ohki Y., Kozako M. // Proc. 2014 Int. Symp. on Electrical Insulating Materials. Niigata, Japan, 2014. P. 374.
8. Knorr D.B. Jr., Masser K.A., Elder R.M., Sirk T.W., Hindenlang M.D., Yu J.H., Richardson A.D., Boyd S.E., Spurgeon W.A., Lenhart J.L. // Comp. Sci. Technol. 2015. V. 114. № 19. P. 17.
9. Le Gac P.Y., Choqueuse D., Paris M., Recher G., Zimmer C., Melot D. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 3. P. 809.
10. Hu Y., Lang A.W., Li X., Nutt S.R. // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 464.
11. Vallons K.A.M., Drozdak R., Charret M., Lomov S.V., Verpoest I. // Composites A. 2015. V. 78. P. 191.
12. Hu Y., Li X., Lang A.W., Zhang Y., Nutt S.R. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 124. P. 35.
13. Toplosky V.J., Walsh R.P. // AIP Conference Proceeding. Nashville, 2006. V. 824. P. 219.
14. Corral S., Crane S., Stephen A.R., Cruce C.J., Flores E.G. Pat. 9452568 UAA. 2016.
15. Corral S., Edgecombe B., Boothe P.W., Giardello M.A. Pat. 9527982 USA. 2016.
16. Stephen A.R., Cruce C.J., Trimmer M.S., Giardello M.A. Pat. 10059857 USA. 2017.
17. Robertson I.D., Yourdkhani M., Centellas P.J., Aw J.E., Ivanoff D.G., Goli E., Lloyd E.M., Dean L.M., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., White S.R. // Nature. 2018. V. 557. P. 223.
18. Warner B.P., Thesauro F.D.R. Pat. 20170251713 USA. 2017.
19. Беспалова Н.Б., Чередилин Д.Н., Афанасьев В.В., Земцов Д.Б. Пат. 2462308 Россия. 2012.
20. Беспалова Н.Б., Афанасьев В.В., Низовцев А.В., Долгина Т.М. Пат. 2375379 Россия. 2009.
21. Afanasiev V.V., Dolgina T.M., Bepalova N.B. Pat. 2280033 EU. 2014.
22. Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2017.
23. Полянский К.Б., Афанасьев В.В., Ларионова Н.А., Беспалова Н.Б. Пат. 2579116 Россия. 2016.
24. Ortiz-Frade L.A., Ruiz-Ramirez L., Gonzalez I., Marin-Becerra A., Alcarazo M., Alvarado-Rodriguez J.G., Moreno-Esparza R. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 1825.
25. Земцов Д.Б., Чередилин Д.Н., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Пат. 2559053 Россия. 2015.
26. Yumasheva T.M., Afanasiev V.V., Maslobojshchikova O.V., Shutko E.V., Bepalova N.B. Pat. 2452958 EU. 2012.
27. Ловков С.С., Афанасьев В.В., Киселев И.А., Беспалова Н.Б. Пат. 2544549 Россия. 2015.
28. Afanasiev V.V., Alkhimov S.A., Bepalova N.B., Shutko E.V. Пат. 2907862 Canada. 2016.
29. Afanasiev V.V., Alkhimov S.A., Bepalova N.B., Kiselev I.A., Maslobojshchikova O.V., Shutko E.V., Yumasheva T.M. Pat. 2907862 Canada. 2014.

30. *Afanasiev V.V., Alkhimov S.A., Bespalova N.B., Kiselev I.A., Maslobojshchikova O.V., Shutko E.V., Yumasheva T.M.* Pat. 9926487 USA. 2018.
31. *Afanasiev V.V., Alkhimov S.A., Bespalova N.B., Shutko E.V., Yumasheva T.M.* Pat. 10053620 USA. 2018.
32. *Афанасьев В.В., Алхимов С.А., Беспалова Н.Б., Земцов Д.Б., Маслобойщикова О.В., Чередилин Д.Н., Шутко Е.В.* Пат. 2527278 Россия. 2014.
33. *Ловков С.С., Беспалова Н.Б., Юмашева Т.М., Афанасьев В.В., Маслобойщикова О.В., Шутко Е.В., Киселев И.А., Сапрунов И.В.* Пат. 2596192 Россия. 2016.
34. http://synfoam.com/Products/SynFoam_AI
35. http://aquasint.ru/sph_pr.html
36. *Ловков С.С., Беспалова Н.Б., Юмашева Т.М., Афанасьев В.В., Маслобойщикова О.В., Шутко Е.В., Киселев И.А., Сапрунов И.В.* Пат. 2579118 Россия. 2016.