

介孔分子筛增强聚双环戊二烯*

陆 昶** 刘宪俊 陈 权 张玉清

(河南科技大学化工与制药学院 高分子科学与纳米技术校重点实验室 洛阳 471003)

摘 要 分别采用介孔分子筛 SBA-15 原位聚合及 SBA-15 负载催化剂原位聚合的方法,制备聚双环戊二烯 (PDCPD)/SBA-15 复合材料. 比较不同制备方法对 PDCPD/SBA-15 力学性能的影响,运用 XRD、TEM、TG、SEM 等研究了 SBA-15 的增强机理. 研究表明,采用原位聚合的方法制备的复合材料,SBA-15 孔道中的双环戊二烯 (DCPD) 单体难以发生聚合反应,生成 PDCPD 分子链,致使 SBA-15 与 PDCPD 界面作用力弱且发生团聚,导致复合材料的力学性能没有明显改善. 采用 SBA-15 负载催化剂,原位聚合的方法制备的复合材料,PDCPD 分子链可在 SBA-15 孔道大量生成,提高了 PDCPD 基体与 SBA-15 的界面作用力,阻止 SBA-15 团聚,使得复合材料的拉伸强度明显改善,在 2% SBA-15 添加量下,复合材料的拉伸强度较 PDCPD 提高 24.5%,其热稳定性也有明显改善.

关键词 聚双环戊二烯,介孔分子筛,负载,复合材料,增强

聚合物基纳米复合材料,由于纳米粒子带来的纳米效应和纳米粒子与基体间强的界面相互作用,可大幅提高聚合物力学性能,使其成为近年来的研究热点. 由于纳米粒子高的表面能及其与聚合物弱的亲和力,即使采用表面改性剂对纳米粒子进行表面改性,纳米粒子也较难在聚合物基体中形成纳米级分散,从而影响其增强效果. 故如何改善纳米粒子与聚合物的亲和力,减少纳米粒子在基体树脂中的团聚,成为聚合物基纳米复合材料的研究重点.

介孔分子筛作为一种孔道尺寸在 2 ~ 50 nm,且孔道尺寸连续可调的新型纳米材料,除了在催化材料和载体、传感器、吸附剂及化学组装等方面有广泛应用外^[1-3],近年来,也有少量将其作为聚合物增强材料的文献报道^[4-14]. 聚合物/介孔分子筛复合材料一般采用熔融复合及原位聚合的方法制得. 对于熔融复合,由于介孔分子筛孔道尺寸与聚合物分子链尺寸相当,故需在特定条件下,如高温、高压,才能将聚合物分子链引入分子筛孔道^[5]. 因此,原位聚合法成为制备聚合物/介孔分子筛常采用的方法^[4,6-14].

聚双环戊二烯 (PDCPD) 是一种新型高抗冲热固性工程塑料,由来源于乙烯裂解 C_5 馏分中的单体双环戊二烯 (DCPD),在主催化剂六氯化钨

和助催化剂一氯二乙基铝的催化下,通过开环移位聚合制得. PDCPD 一般由反应注射成型工艺 (RIM) 制成各种大型/超大型、可涂装、有优良冲击性能的制件,主要应用于耐化学品容器、汽车零部件以及其他体育用品、医疗设备、银行 ATM 机器的耐用零件. PDCPD 可通过与无机粒子,如玻璃纤维、黏土、硅灰石等,复合及与多种单体共聚的方法改善其力学性能^[5,16].

本文拟以 SBA-15 型介孔分子筛为催化剂载体,负载六氯化钨,采用反应注射成型工艺,通过原位聚合的方法,制备 PDCPD/介孔分子筛复合材料,实现对 PDCPD 的增强;同时,运用 TEM、XRD、SEM、TG 等研究其增强机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

六氯化钨 (WCl_6),分析纯,长沙华京粉体材料有限公司;DCPD,分析纯,浙江杭州杨利石化有限公司,使用前经除水及液化;一氯二乙基铝 ($Al-Et_2Cl$),工业级,南京双联化工;Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $M_n = 5800$),Sigma-aldrich 公司提供;原硅酸乙酯 (TEOS),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司. 其它试剂皆为分析纯.

2009-12-30 收稿,2010-04-16 修稿;河南省教育厅自然科学基金(基金号 2009A430008)、河南省科技攻关资助项目(项目号 092102210296)和河南省杰出人才创新基金资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: luchang139@126.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09490

1.2 样品的制备

1.2.1 介孔分子筛的制备 以 P123 为模板剂, TEOS 为硅源. 称取定量 P123 和 2 mol/L 的 HCl 及水混合, 40℃ 恒温水浴锅搅拌 2 h, 再逐滴滴入 TEOS, 继续搅拌 5 h 后加入水热反应釜, 于 100℃ 烘箱中晶化 48 h, 蒸馏水洗涤并抽滤, 烘干得 SBA-15 原粉, 3 K/min 程序升温到 300℃ 恒温 2 h 继续升 540℃ 焙烧 3 h, 即得白色粉末状的 SBA-15 介孔分子筛.

1.2.2 SBA-15 负载催化剂 SBA-15 真空干燥后, 于氩气气氛下加入 WCl_6 , 再注入适量无水甲苯, 甲苯用量以能覆盖分子筛粉末为准, 超声振荡 30 min, 于旋转蒸发仪中将甲苯抽干, 即得负载型催化剂粉末.

1.2.3 PDCPD/SBA-15 纳米复合材料的制备

采用实验室自行设计的 RIM 模拟装置制备 PDCPD/SBA-15 纳米复合材料, 反应装置如图 1 所示. 具体成型工艺是以高压氩气(1)作为推动力, 推动钢罐内反应料液(2)经过实验室自制的混合头(3)注入缓冲瓶(4), 最后于常压下将混合料液注入经真空泵(7)抽真空的模具模腔内(6). 反应液在模具中于 75℃ 下反应 1 h 后开模取出样品.

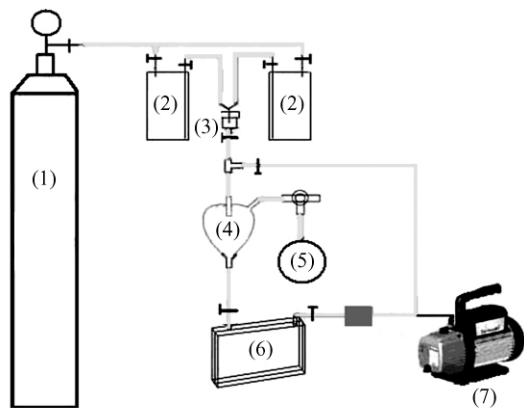


Fig. 1 RIM device developed in our lab

PDCPD 的制备是将配置好的 DCPD/ WCl_6 及 DCPD/ $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$, 在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐, 采用上述成型工艺制取样品. 反应液中 DCPD、 $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$ 、 WCl_6 的摩尔比为 1200:20:1.

采取 2 种方法制备 PDCPD/SBA-15 纳米复合材料. 方法 1 是将 DCPD/ WCl_6 /SBA-15 及 DCPD/ $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$, 在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐, 采用上述成型工艺制取样品. 反应液中

DCPD、 $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$ 、 WCl_6 的摩尔比为 1200:20:1. 方法 2 是将 DCPD/负载 WCl_6 的 SBA-15 及 DCPD/ $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$, 在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐, 采用上述成型工艺制取样品. 反应液中 DCPD、 $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$ 、 WCl_6 的摩尔比为 1200:20:1.

1.3 测试与表征

1.3.1 拉伸实验 采用万能试验机将注塑成型的样条进行拉伸试验, 拉伸速度 5 mm/min, 实验温度为常温. 每组拉伸 5 根样条, 取平均值.

1.3.2 凝胶时间测定 恒温下, 在装有一定量 DCPD 的反应瓶中加入主催化剂 WCl_6 或负载有催化剂的 SBA-15, 用注射器快速滴加助催化剂 $\text{Al-Et}_2\text{Cl}$, 并开始计时, 剧烈摇晃反应瓶使料液混合均匀, 记录瓶中胶液转变成固体凝胶并伴有初始放热时的时间, 即为凝胶时间.

1.3.3 透射电镜(TEM) 将 SBA-15 粉末制成的悬浮液滴在带有碳膜的 200 目铜网上, 溶剂挥发后用 Philips CM100 型透射电子显微镜观察, 加速电压 200 kV, 电子束流小于 10 mA.

1.3.4 扫描电镜(SEM) 将制品于液氮中冷却 24 h 后冲击断裂, 将断裂面喷金处理, 用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察试样断裂面形貌.

1.3.5 X 射线衍射(XRD) 采用 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 靶, Ni 滤波, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围为 $0.5^\circ \sim 10^\circ (2\theta)$.

1.3.6 热重分析(TG) 用德国 NETZSCH STA409PC 型热重分析仪进行热失重分析. 温度范围 30~800℃, 氮气流量 100 mL/min, 升温速率为 10 K/min.

1.3.7 溶胀度测定 先将试样真空干燥至恒重, 称取其质量计为 M_1 ; 再将其浸泡于甲苯中, 浸泡 24 h 后取出, 用滤纸擦干表面后称量, 计为 M_2 . 运用下式计算其溶胀度(S) (每组样品测量 5 次, 取平均值):

$$S = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

2 结果与讨论

图 2 为 SBA-15 负载 WCl_6 前后 XRD 谱图. 从 XRD 谱图中可以看到, 未负载催化剂的 SBA-15 在 0.86° 处的强衍射峰, 以及在 2.62° 和 4.63° 处的两个弱衍射峰, 分别对应着 SBA-15 的 (100)、(110) 和 (200) 3 个衍射晶面, 显示了该样品的六

方相孔道结构. 对于负载催化剂样品, 也可以明显地观察到这 3 个特征峰, 表明 SBA-15 负载催化剂后仍然保持了 SBA-15 的介孔结构. 但强特征衍射峰强度降低, 弱衍射峰向大角度移动, $d(110)$ 和 $d(200)$ 晶相峰半峰宽变小, 说明 WCl_6 负载进入 SBA-15 孔间后使孔道空间变小. XRD 结果表明 SBA-15 孔道负载有 WCl_6 , 且 SBA-15 二维六方有序的孔道结构没有破坏.

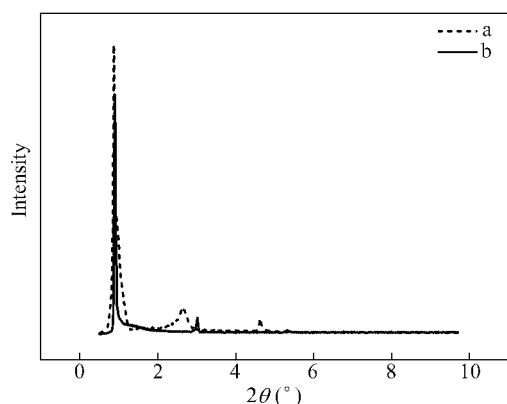


Fig. 2 XRD patterns of (a) SBA-15 and (b) SBA-15 supported catalyst

图 3 为介孔分子筛负载催化剂前后的 TEM 图. 图中黑色条纹是分子筛的孔壁, 颜色较浅的条纹是分子筛的孔道, 而颜色较深的黑色阴影则是聚集的催化剂颗粒. 由图中可以清晰地看到 SBA-15 介孔分子筛长程有序的介孔排列. 负载催化剂后的介孔分子筛仍然保持了良好的介孔结构, 分子筛的孔道结构并没有被破坏. 该实验结果与 XRD 结果一致.

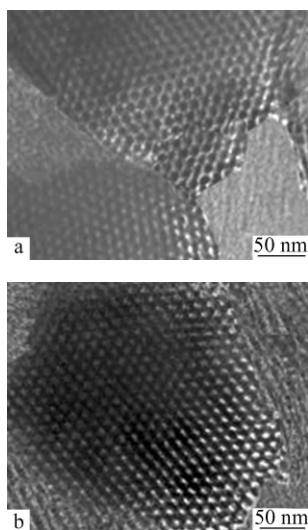


Fig. 3 TEM micrographs of (a) SBA-15 and (b) SBA-15 supported catalyst

图 4 为负载及未负载催化剂的 SBA-15 分散于 DCPD 前后的 XRD 图, 由图中可知, SBA-15 分散于 DCPD 后, 仍然可观察到 SBA-15 的特征衍射峰, 表明 SBA-15 的介孔结构没有破坏; 但强衍射峰强度减弱, 弱衍射峰向右偏移, 说明对于负载及未负载催化剂的 SBA-15, DCPD 单体都能够进入 SBA-15 孔道, 使 SBA-15 介孔孔道空间被 DCPD 占据.

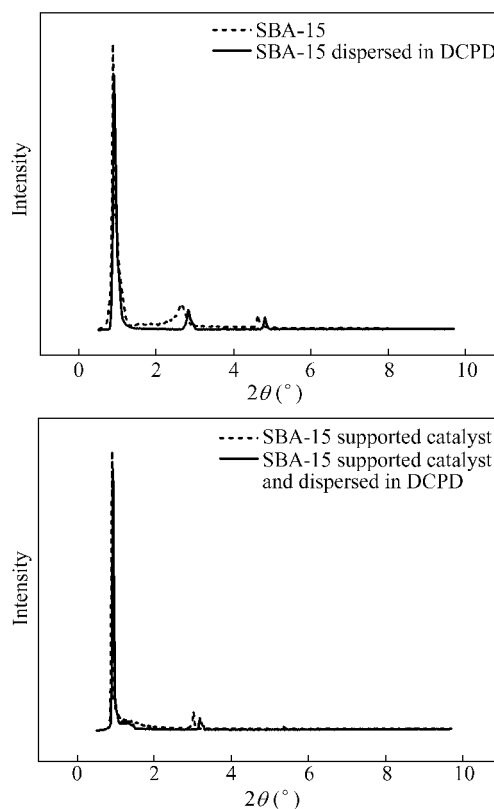


Fig. 4 XRD patterns of samples

图 5 为 DCPD/SBA-15 混合液反应前后 XRD 谱图. 由图中可知, 采用两种不同方法制备的 PDCPD/SBA-15 纳米复合材料的强衍射峰都与 SBA-15 相似, 强且尖锐, 表明复合材料中的分子筛孔道没有被破坏. 采用方法 1 制备的纳米复合材料中 SBA-15 的特征衍射峰与 DCPD/SBA-15 混合液的基本重叠, 衍射峰强度与峰位置未发生明显变化, 说明介孔分子筛孔道内的单体难以发生聚合反应, 使得孔道中生成 PDCPD 分子链少. 对于采用方法 2 制备的 PDCPD/SBA-15 纳米复合材料, 与 DCPD/SBA-15 混合液相比, 其强衍射峰强度明显减弱, 峰形变宽且向大角方向移动, 弱衍射峰完全消失. Hartmann^[7]认为有机物与介孔分子筛复合物衍射峰强度减弱并不是分子筛介孔有

序结构的破坏造成的,而是填充了有机物的孔道与介孔孔壁之间的密度反差要远小于介孔孔壁与空的孔道间的密度反差引起的. DCPD 聚合后其密度会增大,使得 PDCPD 与 SBA-45 孔壁密度反差与反应前发生改变,进而导致其衍射峰强度发生变化. 该实验结果说明对于采用方法 1 制备的复合体系,介孔分子筛孔道内 DCPD 发生聚合反应,生成的 PDCPD 分子链占据了孔道内部空间.

该实验结果表明,采用方法 2 制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料,聚合物分子链可在分子筛孔道中生成;而采用方法 1 制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料,分子筛孔道中生成聚合物分子链较少.

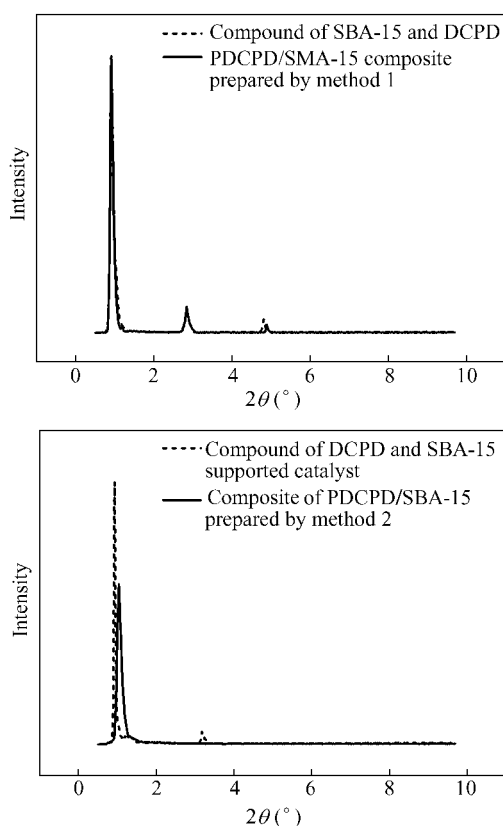


Fig. 5 XRD patterns of samples

图 6 为 PDCPD 及 PDCPD/SBA-45 复合材料的 TG 曲线图. 图中各样品的热失重都存在两个阶段:100℃ 附近的失重为第一阶段,主要为残留 DCPD 单体的挥发及低聚合度 PDCPD 的热分解. 在此阶段, PDCPD 单体的失重率明显小于复合材料,表明介孔分子筛对聚合反应具有一定的阻聚作用,导致单体转化率下降. 而采用方法 1 制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料的单体失重率明显高于采用方法 2 制备的样品,可能是由于分子筛

孔道中未聚合的 DCPD 单体挥发所致,说明采用方法 1 制备纳米复合材料会导致孔道中的单体转化率较低. 在 420℃ 附近的出现的热失重为第二阶段,主要是由于 PDCPD 热分解造成. 对于 SBA-15 未负载催化剂的复合体系,其 TG 曲线与 PDCPD 相差不大;对于采用 SBA-45 负载催化剂的方式制备的复合材料,除第一阶段初始分解温度 T_{onset1} 稍有降低之外,材料的第二阶段初始分解温度 T_{onset2} 、热失重一半对应温度 $T_{1/2}$ 、热分解结束温度 T_{end} 以及热残留率都有明显提高,如 T_{onset2} 由 PDCPD 的 381.0℃ 上升至 432.6℃, $T_{1/2}$ 提高了 52℃, T_{end} 提高了 53℃,特别是热失重残余率由 14.03% 增至 40.32%,具体数据如表 1 所示. 上述实验结果表明,采用方法 2 制备的纳米复合材料,大量聚合物分子链在分子筛孔道中生成,介孔分子筛纳米尺寸孔道对聚合物分子链运动的限制及介孔孔壁良好的绝热性及阻隔性,有效缓解了孔道内聚合物分子链的热分解及分解产生低分子物质的挥发,使得热失重残留率大幅提高,改善了材料的耐热性能. 而对于采用方法 1 制备的纳米复合材料,由于单体在介孔孔道中转化率低,孔道中生成聚合物较少,使得 SBA-45 仅以填充的方式分散于 PDCPD 中,从而使其耐热性能较 PDCPD 没有改善.

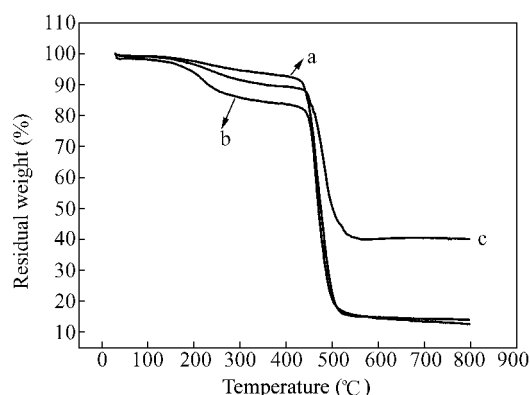


Fig. 6 TG curves of (a) PDCPD, (b) PDCPD/SBA-45 (100/3) prepared by method 1 and (c) PDCPD/SBA-45 (100/3) prepared by method 2

为了验证介孔分子筛对 DCPD 的阻聚作用,本文测量了不同制备方法下复合材料的凝胶时间,结果如图 7 所示,由图中可知,随介孔分子筛添加量的增加,体系凝胶时间逐渐延长,表明介孔分子筛对 DCPD 聚合反应具有阻聚作用. 但采用方法 2 制备纳米复合材料的凝胶时间明显小于方

法 1,表明 SBA-45 负载催化剂后对反应体系的阻聚作用减弱.

Table 1 TGA data of PDCPD and PDCPD/SBA-45 composites prepared by different methods

Samples	$T_{\text{onset1}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset2}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{1/2}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{end}}(^{\circ}\text{C})$	Residual weight(%)
PDCPD	104. 23	381. 0	472. 4	550. 6	14. 03
PDCPD/SBA-45 composites prepared by methods 1	99. 87	377. 2	471. 4	551. 6	12. 64
PDCPD/SBA-45 composites prepared by methods 2	103. 56	432. 6	520. 7	603. 9	40. 32

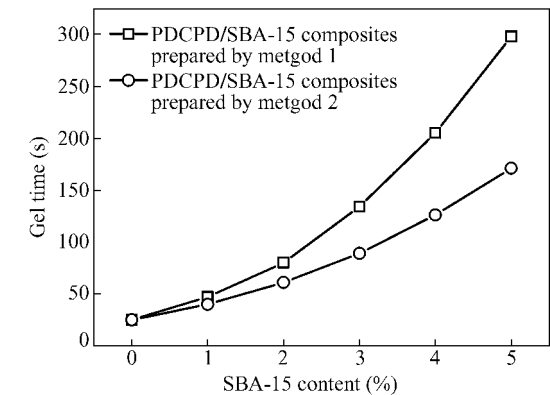


Fig. 7 Effect of SBA-45 content on the gel time of PDCPD

图 8 为 PDCPD/SBA-45 (100/3) 纳米复合材料 SEM 图. 比较图 8 (a, b) 可知,采用方法 1 制备样品中 SBA-45 粒子粒径较大,且可清晰看到无机粒子拔出的痕迹. 表明采用方法 1 制备的样品中 SBA-45 有团聚现象,且 SBA-45 与 PDCPD 界面作用力较弱. 原因在于未用表面改性剂处理的 SBA-45 与 PDCPD 亲和力较差,同时,介孔分子筛孔道中生成聚合物分子链较少,使得 SBA-45 仅以填充的方式分散于 PDCPD 中,故 SBA-45 容易发生团聚. 而采用方法 2 制备的样品中 SBA-45 粒子粒径较小,且没有明显无机粒子拔出现象,说明 SBA-45 粒子与 PDCPD 界面作用力强,且 SBA-45 粒子没有发生团聚. 由于 PDCPD 分子链为交联结构,故孔道中 PDCPD 分子链可与孔道外 SBA-45 粒子周围 PDCPD 分子链以交联键结合,围绕

SBA-45 粒子形成交联网络结构,从而阻止 SBA-45 粒子团聚,提高 PDCPD 分子链与 SBA-45 之间的界面作用力.

本文测量了采用不同工艺制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料在甲苯中的溶胀度,如表 2 所示. 由表 2 可知,采用方法 2 制备复合材料的溶胀度小于 PDCPD 及采用方法 1 制备的样品,说明采用方法 2 可提高复合材料的交联密度. 由于 SBA-45 孔道内外聚合物分子链形成交联网络,使得 SBA-45 起到类似于交联点的作用,进而提高了体系的交联密度.

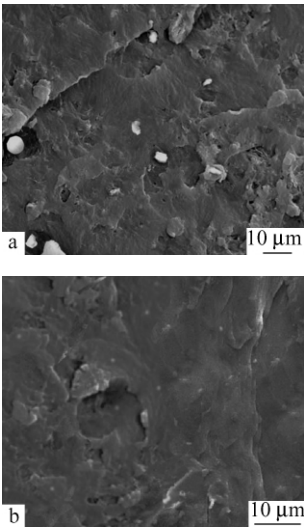


Fig. 8 SEM micrographs of PDCPD/SBA-45 composites prepared by (a) method 1 and (b) method 2

Table 2 Swelling ability of PDCPD and PDCPD/SBA-45 composites in toluene

Sample	Swelling ability(%)	Standard deviation
PDCPD	2. 1	0. 19
PDCPD/SBA-45(100/3) prepared by method 1	1. 98	0. 11
PDCPD/SBA-45(100/3) prepared by method 2	1. 19	0. 15

图 9 为采用不同工艺制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料的力学性能. 从图中可以看出,对于采用方法 1 制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料,其拉伸强度随 SBA-45 含量的增加略有提高,当 SBA-45 含量超过 3% 时,体系的拉伸强度低于

PDCPD;对于采用方法 2 制备的 PDCPD/SBA-45 纳米复合材料,随着 SBA-45 含量的逐渐增加, PDCPD/SBA-45 纳米复合材料的拉伸强度呈现先递增后递减的趋势,当 SBA-45 的含量为 2% 时,体系的拉伸强度为 55. 8 MPa,达到最大值,相

比 PDCPD 的拉伸强度 (44.8 MPa), 提高了 24.5%, 也远高于采用方法 1 制备的复合体系. PDCPD/SBA-15 复合材料的断裂伸长率都低于 PDCPD, 且随 SBA-15 添加量的增加而下降. 其中采用方法 2 制备的纳米复合材料断裂伸长率的下降幅度大于方法 1 的样品. 复合体系杨氏模量的变化趋势与拉伸强度的变化趋势相似: 随着 SBA-15 含量的增加, 杨氏模量先上升, 后下降; 其中采用方法 2 制备样品的杨氏模量高于方法 1. 复合体系力学性能的变化趋势与 PDCPD 交联密度增加时力学性能的变化趋势相似^[8].

对于采用方法 1 制备的纳米复合材料, XRD 及 TG 表征结果表明聚合物分子链在介孔分子筛孔道中生成量较少, 使得 SBA-15 仅以填充的方

式与 PDCPD 复合, 则 SBA-15 与 PDCPD 界面作用力好坏对复合体系的力学性能有较大影响. 由 SEM 表征结果可知, 由于 SBA-15 未用表面改性剂改性, 故其与 PDCPD 界面作用力较差, 且 SBA-15 粒子容易团聚, 故导致复合体系的力学性能较 PDCPD, 没有明显改善, 甚至变差. 对于采用方法 2 制备的纳米复合材料, SBA-15 粒子孔道内的 PDCPD 分子链与其周围 PDCPD 分子链以交联键结合, 形成了网络结构, 一方面增强了聚合物与分子筛界面作用力, 阻止 SBA-15 粒子团聚, 使得材料受力时更有利于负荷的传递; 另一方面形成的网络结构在 PDCPD 基体中起到类似于交联点的作用, 提高了 PDCPD 的交联密度, 导致复合体系拉伸强度增加, 断裂伸长率下降, 杨氏模量提高.

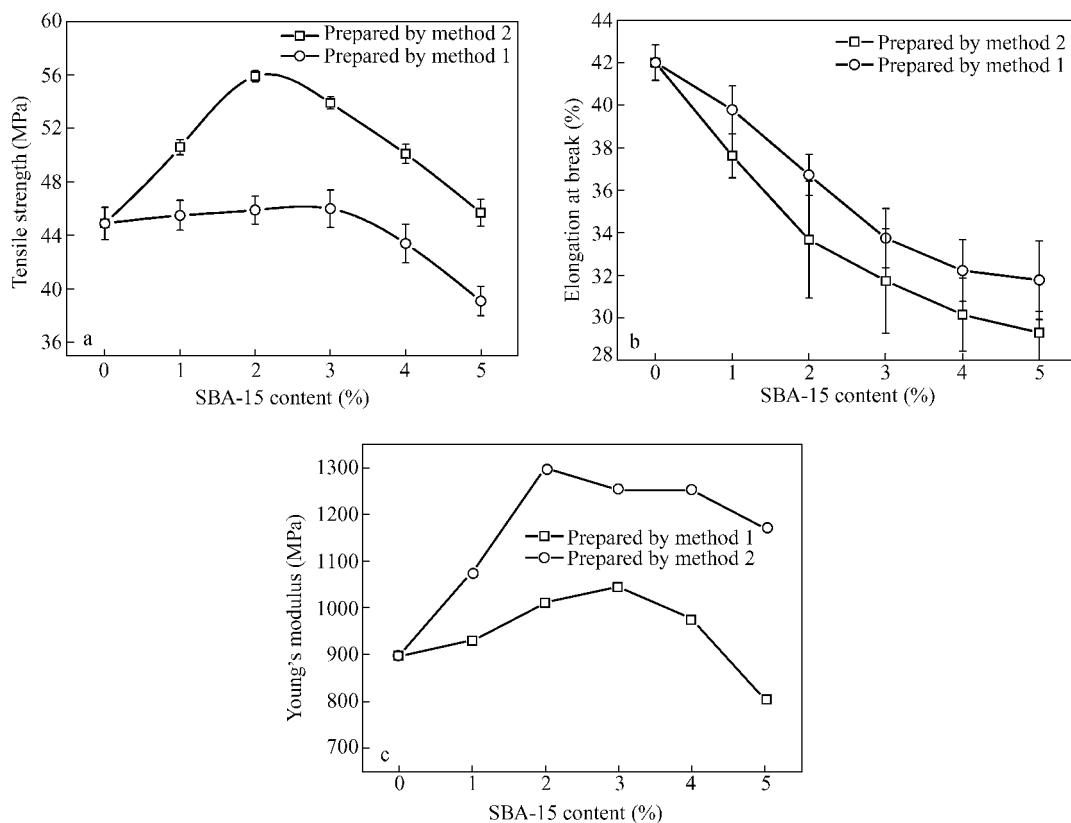


Fig. 9 Effect of SBA-15 content and prepared methods on (a) tensile strength, (b) elongation at break and (c) Young's modulus of PDCPD/SBA-15 composites

3 结论

采用 SBA-15 增强 PDCPD, 运用 XRD、TEM、TG、SEM 等研究了 SBA-15 的增强机理, 得出如下结论: (1) SBA-15 可用于负载 DCPD 催化剂六氯化钨. (2) 采用原位复合的方法制备的复合材料, 由于 PDCPD 分子链较难进入 SBA-15 孔道, SBA-

15 与 PDCPD 界面作用力弱且有团聚现象, 导致复合材料的力学性能没有明显改善. (3) 采用 SBA-15 负载催化剂, 催化聚合-原位复合的方法制备的复合材料, PDCPD 分子链可进入 SBA-15 孔道, 增强与 PDCPD 基体界面作用力, 阻止 SBA-15 粒子团聚, 导致复合材料的拉伸强度及杨氏模量明显提高. (4) 采用 SBA-15 负载催化剂, 催化

聚合-原位复合的方法制备复合材料的热稳定性 复合材料.
明显优于 PDCPD 及采用原位复合的方法制备的

REFERENCES

- 1 Zhan Wangcheng(詹望成), Lu Guanzhong(卢冠忠), Wang Yanqing(王艳芹). Chem Ind Engin Prog(化工进展), 2006, 25(1): 1 ~ 7
- 2 Yan F, Texter J. Adv Colloid Interfac Sci, 2006, 128-130: 27 ~ 35
- 3 Pei S P, Zhang B, Jiao K, Bao R L, Yue B, He H Y. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(4): 561 ~ 564
- 4 Run M T, Wu S Z, Zhang D Y, Wu G. Mater Chem Phys. 2005, 105: 341 ~ 347
- 5 Kojima Y, Matsuoka T, Takahashi H. J Appl Polym Sci. 1999, 74: 3254 ~ 3258
- 6 Aguado J, Callej G, Carrero A, Moreno J. Chem Eng J, 2008, 137(2): 443 ~ 452
- 7 Dong X C, Wang L, Wang J J, Zhou J F, Sun T X. J Phys Chem B, 2006, 110(18): 9100 ~ 9104
- 8 Wang N, Li M T, Zhang J S. Mater Lett, 2005, 59: 2685 ~ 2688
- 9 Sasidharan M, Mal N K, Bhaumik A. J Mater Chem, 2007, 17(3): 278 ~ 283
- 10 Jang J S, Lim B, Lee J, Hyeon T. Chem Commun, 2001, (1): 83 ~ 84
- 11 Nakayama M, Yano J, Nakaoka K, Ogura K. Synth Met, 2002, 128(1): 57 ~ 62
- 12 He J, Shen Y B, Yang J, Evans D G, Duan X. Chem Mater, 2003, 15(20): 3894 ~ 3902
- 13 He J, Shen Y B, Evans D G. Micropor Mesopor Mater, 2008, 109: 73 ~ 83
- 14 Zhang F A, Lee D K, Pinnavaia T J. Polymer, 2009, 50: 4768 ~ 4774
- 15 Klosiewicz. US patent, 4400340. 1983-08-23
- 16 Minchak R J. US patent, 6071459. 1977-01-11
- 17 Hartmann M. Chem Mater, 2005, 17: 4577 ~ 4593
- 18 Li Huaming(黎华明), Chen Hongbiao(陈红飙), Liu Pengsheng(刘朋生). Polym Mater Sci Engin(高分子材料科学与工程) 1999, 15(2): 160 ~ 161

REINFORCING EFFECT OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE ON POLYDICYCLOPENTADIENE

LU Chang, LIU Xianjun, CHEN Quan, ZHANG Yuqing

(Key Lab of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering & Pharmaceuticals School,
Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003)

Abstract The polydicyclopentadiene (PDCPD)/mesoporous molecular sieve SBA-15 composites were prepared by the methods of *in situ* polymerization and SBA-15 supported catalyst, *in-situ* polymerization. The mechanical performances of PDCPD/SBA-15 composites were studied. The reinforcing mechanism of mesoporous molecular sieve was investigated by XRD, TEM, TG, SEM, etc. The results showed that when the method of *in situ* polymerization was employed to prepare PDCPD/SBA-15 composites, the polymerization of dicyclopentadiene monomers was difficult to occur in the pores of SBA-15, causing that few molecular chains of PDCPD can form in the pores. The mechanical performances of composites improved weakly, compared with PDCPD, due to the weak interface compatibility between SBA-15 and PDCPD, and the conglomeration phenomenon of SBA-15 in PDCPD. The method of SBA-15 supported catalyst *in situ* polymerization is beneficial to the form of PDCPD molecular chains in the pores of SBA-15. The form of molecular chains in the pores can improve the interface interaction between SBA-15 surface and PDCPD molecular chains, prevent the conglomeration of SBA-15 particles in PDCPD, and enhance the tensile strength and heat-stability of composites greatly. Compared with PDCPD, the tensile strength of PDCPD/SBA-15 improves by 24.5% with 2% SBA-15 content.

Keywords Polydicyclopentadiene, Mesoporous molecular sieve, Support, Composite, Reinforce