

DOI: 10.33184/dokbsu-2019.6.6

Изучение термических характеристик циклопропановых производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

А. Б. Глазырин

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

Email: glaab@inbox.ru

Изучены термические характеристики циклопропановых производных синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ) с различной степенью функционализации. Показано, что увеличение содержания циклопропановых групп в макромолекулах сопровождается снижением термостабильности и уменьшением эффективной энергии активации процесса деструкции модифицированного полибутадиена. Циклопропановые производные 1,2-СПБ характеризуются высокой энтальпией разложения, что открывает возможность получения на их основе энергоемких материалов.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2-полибутадиен, модификация, циклопропановые производные, термический анализ.

Введение

Термические характеристики, относятся к числу важнейших параметров полимерных материалов, определяющих стабильность в условиях переработки и эксплуатации и температурные границы практического использования полимеров. Для изучения термических характеристик полимерных продуктов широко применяется метод термогравиметрического анализа, позволяющий получить точные и достоверные сведения о термической устойчивости и характере процессов, происходящих в полимерах при повышенных температурах.

Метод термогравиметрии является особенно эффективным при изучении свойств модифицированных полимерных продуктов, имеющих в составе макромолекул функциональные группы иной химической природы, чем в исходном полимере, так как с помощью данного метода можно оценить влияние функциональных групп на ряд характеристик полимера, в том числе на его термическую стабильность.

Интересным объектом для осуществления химической модификации является синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), так как наличие в боковой цепи данного полимера реакционноспособных С=С связей формирует предпосылки для введения в состав макромолекул полидиена функциональных групп различной природы [1–3].

В свою очередь, внедрение новых функциональных групп в макроцепь полидиена отражается на термических характеристиках модифицированных полимерных продуктов [2, 3].

Термический анализ полибутадиенов, несмотря на достаточно большой объем экспериментальных исследований по данному направлению, является актуальной задачей и по сей день. Остается открытым вопрос о влиянии природы и функциональных групп в макромолекулах и степени модификации полидиена на термостабильность модифицированных полимеров, многие из которых могут найти практическое применение.

Целью настоящей работы являлось изучение методом термогравиметрического анализа термических характеристик производных синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащих в боковой цепи макромолекул циклопропановые группы.

Экспериментальная часть

Циклопропановые производные с различной степенью функционализации α (от 8 до 81%), получали на основе 1,2-СПБ марки JSR RB-830 реакцией diazometana с полибутадиеном в гомогенной среде в присутствии комплексных катализаторов [4–6].

Исследования полимерных образцов проводили на приборе синхронного термического анализа TGA-DSC («Mettler Toledo»), который позволяет наряду с термогравиметрическим анализом проводить калориметрические измерения тепловых эффектов. Измерения проводили в динамическом режиме с постоянной скоростью нагрева 5 град/мин в интервале температур от 25 до 600°C. При определении эффективной энергии активации процесса деструкции полимеров скорость нагрева варьировали от 5 до до 20 град/мин. Для измерений использовали образцы полимеров массой 5–8 мг, применяли тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл.

Процесс термической деструкции циклопропановых производных 1,2-СПБ изучали в атмосфере воздуха и азота. Для оценки термической стабильности полимеров использовали следующие параметры: T_n – температура начала разложения; T_1 и T_5 – температуры соответствующие снижению массы полимера на 1% и 5% от первоначального значения; Δm_{400} – параметр, характеризующий изменение массы полимера при его нагревании до 400°C; ΔH – величина теплового эффекта процесса деструкции.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов показали, что изученные циклопропановые производные 1,2-СПБ имеют относительно высокую термическую стабильностью на воздухе и в азоте, но уступают по этому показателю исходному полидиену (табл. 1, 2). Так температура T_n , соответствующая началу изменения (снижения) массы полимера при нагревании

на воздухе, для модифицированного 1,2-СПБ с содержанием циклопропановых групп 8 мол.% на 27°C ниже аналогичного показателя для исходного немодифицированного полидиена (табл. 1).

Увеличение степени функционализации полимера от 8 до 81% сопровождается заметным снижением значений температур T_n и T_1 , – на 46 и 86°C, соответственно (табл. 1). Значение параметра Δm_{400} , который характеризует изменение массы полимера при его нагревании до 400°C (т.е. до начала интенсивной деструкции, обусловленной термическим распадом С-С связей в цепях макромолекул), с увеличением степени модификации полимера возрастает от 1.2% для исходного 1,2-СПБ до 7.5% – для модифицированного 1,2-ПБ со степенью циклопропанирования 81% (табл. 1).

Приведенные результаты указывают на снижение термической стабильности циклопропанованного 1,2-СПБ с ростом степени его модификации.

Эти данные согласуются с результатами по определению эффективной энергии активации E_a процесса деструкции полимерных продуктов по методу Озава [7]. Для расчета E_a процесса деструкции полимеров по данному методу использована зависимость логарифма скорости нагрева образца $\lg v$ от $1/T_5$. Из экспериментальных результатов следует, что увеличение степени циклопропанирования полидиена от 11 до 63% сопровождается закономерным снижением значения E_a деструкции полимера в атмосфере воздуха с 262 до 130 кДж/моль (табл. 1).

Таблица 1. Влияние степени циклопропанирования (α) на параметры термостабильности циклопропановых производных синдиотактического 1,2-ПБ в атмосфере воздуха

Образец	α , %	T_n , °C	T_1 , °C	Δm_{400} , %	ΔH , кДж/г	E_a , кДж/моль
Синдиотактический 1,2-ПБ	0	352	398	1,2	2,5	310±1
Циклопропаниро-ванный 1,2-СПБ	8	325	377	1,5	3,6	-
	11	320	368	2,1	4,4	262±2
	32	300	332	3,4	5,2	-
	46	295	311	4,8	7,1	-
	58	289	299	5,7	7,8	135±3
	63	285	297	5,9	8,6	130±2
	74	283	296	6,9	9,9	-
	81	279	291	7,5	10,8	-

Проведение измерений в атмосфере азота показало, что параметры T_n и T_1 , характеризующие начало процесса разложения полимера, смещаются в область более высоких температур по сравнению с аналогичными параметрами, полученными при испытаниях в среде воздуха. Так для циклопропанованного 1,2-СПБ со степенью функционализации 58% значения температур T_n и T_1 увеличиваются на 33 и 43°C соответственно, одновременно уменьшается значение параметра Δm_{400} (табл. 1 и 2), а значение энергии активации процесса деструкции в среде азота повышается на ~30 кДж/моль.

Таким образом, в инертной среде циклопропанованный 1,2-ПБ проявляет заметно более высокую термическую стабильность, чем на воздухе.

Таблица 2. Влияние степени функционализации (α) на параметры термостабильности производных синдиотактического 1,2-ПБ в атмосфере азота

Образец	α , %	T_n , °C	T_1 , °C	Δm_{400} , %	E_a , кДж/моль
Синдиотактический 1,2-ПБ	0	399	428	1,0	342±2
Циклопропанованный 1,2-СПБ	46	335	349	3,5	-
	58	322	342	4,9	196±1

Экспериментальные результаты показали, что термоокислительная деструкция циклопропановых производных 1,2-СПБ в среде воздухе сопровождается существенным экзотермическим эффектом: на кривой ДСК термограммы модифицированного полимера в области температур 390–470°C наблюдается характерный экзотермический пик, обусловленный распадом и окислением циклопропановых фрагментов макромолекул (рис. 1).

Величина теплового эффекта ΔH , наблюдаемого при термоокислительном распаде циклопропанованных полидиенов в области температур от T_n до 500°C, закономерно увеличивается с ростом содержания циклопропановых групп в макроцепи. Так, для полимера со степенью циклопропанования 81% величина ΔH (10 кДж/г) более чем в 4 раза выше, чем при термическом разложении исходного полидиена (рис. 1).

Полученные результаты указывают на то, что модификация 1,2-СПБ введением в макромолекулы циклопропановых групп, позволяет получать полимерные продукты со значительно более высокой энергонасыщенностью, чем исходный полидиен.

Обращает внимание, что при проведении исследований в атмосфере азота экзотермических пиков на кривых ДСК циклопропанованных полимеров не наблюдается. Сле-

довательно, экзотермический эффект, который проявляется при деструкции циклопропанированных полидиенов в среде воздуха, связан, прежде всего, с окислительными процессами.

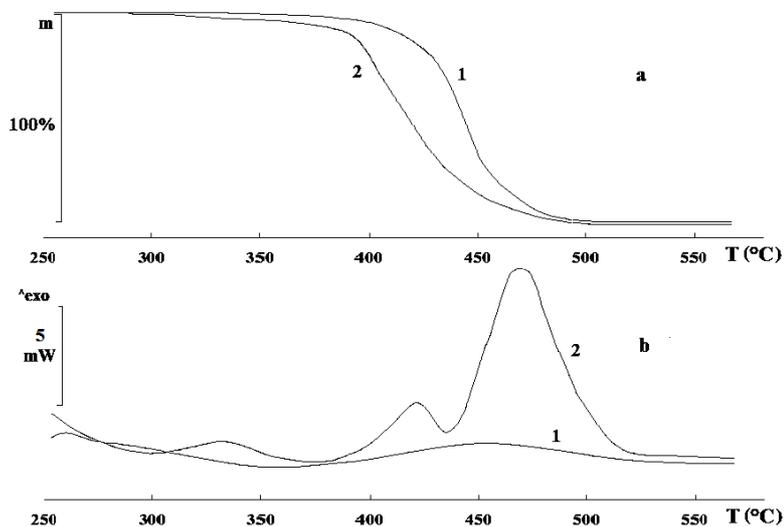


Рис. 1. Термограммы ТГ (а) и ДСК (б) синдиотактического 1,2-ПБ (2) и циклопропанированного 1,2-ПБ ($\alpha=46\%$) (1) ($\nu=5$ К/мин, атмосфера – воздух).

Таким образом, модификация макромолекул 1,2-СПБ циклопропановыми группами приводит к получению энергонасыщенных полимеров, с высокой энтальпией разложения в среде воздуха, которые могут быть использованы для получения на их основе энергоемких материалов.

Литература

1. Abdullin M. I., Glazyrin A. B., Kukovinets O. S., Basyrov A. A., Zaikov G. E. Chemical Modification of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene// Nonlinear Optics Quantum Optics. USA. V. 47, N. 1–3. 2015. Part 2. P. 85–101.
2. Глазырин А. Б., Абдуллин М. И. Свойства модифицированных полимеров на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена //Журнал прикладной химии. 2016. Т.89. №10. С. 1337–1344.
3. Глазырин А. Б., Абдуллин М. И., Муслухов Р. Р. Дихлорциклопропановые производные синдиотактического 1,2-полибутадиена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. №3–4. С. 234–239.
4. Глазырин А. Б., Абдуллин М. И., Докичев В. А., Султанова Р. М., Муслухов Р. Р., Янгиров Т. А. Синтез и свойства циклопропановых производных полибутадиенов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013. Т. 55. №12. С. 1510–1516.
5. Глазырин А. Б., Абдуллин М. И., Докичев В. А., Султанова Р. М., Муслухов Р. Р., Газизова Э. Р. Производные синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие циклопропановые группы // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. №6. С. 535–542.

6. Глазырин А. Б., Абдуллин М. И., Докичев В. А., Атнабаева Э. Р., Володина В. П., Султанова Р. М. Полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие циклопропановые фрагменты // Вестник Башкирского университета». 2016. Т. 21. №2. С. 319–324.
7. Ozawa T. A. New Method of Analyzing Thermogravimetric Data // Journal of Applied Polymer Science. 1965. V.38. P.1881.

Study of the thermal characteristics of cyclopropane derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene

A. B. Glazyrin

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Email: glaab@inbox.ru

The thermal characteristics of cyclopropane derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene (1,2-SPB) with various degrees of functionalization were studied. It was shown that an increase in the content of cyclopropane groups in macromolecules is accompanied by a decrease in thermal stability and a decrease in the effective activation energy of the process of destruction of modified polybutadiene. The cyclopropane derivatives of 1,2-SPB are characterized by a high decomposition enthalpy, which opens up the possibility of obtaining energy-intensive materials on their basis.

Keywords: syndiotactic 1,2-polybutadiene, modification, cyclopropane derivatives, thermal analysis.