

УДК 54.062

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-СПБ****STUDYING OF THERMAL DEGRADATION OF CYCLOPROPANOIC
DERIVANTS 1,2-SPB**

©Глазырин А. Б.

канд. техн. наук

Башкирский государственный университет

г. Уфа, Россия

©Glazyrin A.

Ph.D.

Bashkir State University, Ufa, Russia

©Давлетов В. Ф.

Казанский национальный исследовательский

технологический университет

г. Казань, Россия

©Davletov V.

Kazan National Research Technological University

Kazan, Russia

©Кокшарова Ю. А.

Казанский национальный исследовательский

технологический университет

г. Казань, Россия, Koksharova.yulya@yandex.ru

©Koksharova Yu.

Kazan National Research Technological University

Kazan, Russia, Koksharova.yulya@yandex.ru

Аннотация. С использованием методов ТГА (термогравиметрического анализа) и ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) изучены термические характеристики циклопропановых производных синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ). Определены значения температуры начала разложения полимера и температуры его деструкции на 1 и 5% от первоначального веса. Рассмотрены также изменения массы полимера при нагревании до 400 °С и тепловые эффекты деструкции циклопропанованного полидиена. Проведена сравнительная оценка термических характеристик синдиотактического полибутадиена в среде воздуха и азота.

Установлено, что циклопропановые производные 1,2-СПБ отличаются меньшей термостабильностью по сравнению с немодифицированным 1,2-СПБ на 25 °С и выше. Причем в среде азота термическая устойчивость проявляется сильнее, чем в среде воздуха (выше на 40 °С). Изменение массы изучаемого полимера при нагревании до 400 °С возрастает пропорционально степени его функционализации.

Наиболее интенсивная деструкция как исходного синдиотактического полибутадиена, так и его циклопропановых производных происходит в области температур 400–500 °С, что обусловлено распадом углеродных связей в макроцепях и образованием низкомолекулярных

соединений. Это характеризует снижение массы полимера в отдельных случаях практически на 98% от исходного веса.

Установлено влияние модификации 1,2-СПБ циклопропановыми группами на энергоёмкость полимера и возможность применения материалов на его основе: введение циклопропановых групп в состав молекул СПБ значительно увеличивает энтальпию разложения полимера (в 4 раза по сравнению с исходным полимером), что позволяет использовать полученные полимерные продукты в качестве энергоёмких композиций и материалов на их основе.

Abstract. Using of the TGA (thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) methods thermal characteristics of cyclopropanoic derivants syndiotactic 1,2-polybutadiene (1,2-SPB) are studied. Temperature of the polymer decomposition beginning and temperature of its destruction for 1 and 5% of tentative weight were defined. Also, changes of mass of polymer when heating to 400 °C and heat effects of a destruction of cyclopropanoic polydiene are considered. Comparative assessment of thermal characteristics of syndiotactic polybutadiene in the environment of air and nitrogen is carried out.

It is established that cyclopropanoic derivants 1,2-SPB differ in smaller heat stability in comparison with unmodified 1,2-SPB above 25 °C. In the environment of nitrogen thermal stability is shown stronger, than in the environment of air (40 °C higher). Change of mass of the studied polymer when heating to 400 °C increases in proportion to degree of its modification.

The most intensive destruction of virgin syndiotactic polybutadiene and its cyclopropanoic derivants occurs in the field of temperatures of 400–500 °C that is caused by disintegration of carbon bonds in macrochains and formation of low-molecular weight compounds. It characterizes decrease in mass of polymer in some cases practically for 98% of initial weight.

Influence of modification by 1,2-SPB cyclopropanoic groups on power consumption of polymer and possibility of using materials on its basis is established: introduction of cyclopropanoic groups to molecular composition of SPB considerably increases a polymer decomposition enthalpy (by 4 times in comparison with initial polymer) that allows to use the received polymeric products as power-intensive compositions and materials on their basis.

Ключевые слова: термогравиметрия (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термостабильность, синдиотактический 1,2-полибутадиен.

Keywords: thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), thermal stability, syndiotactic 1,2-polybutadiene.

При разработке новых современных полимерных материалов большое значение играют термические характеристики, такие как температура стеклования, температура плавления, параметры термостабильности полимеров. Для определения этих характеристик применяют современные методы термического анализа — такие как дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) [2].

Термическая и термоокислительная деструкция полимеров сопровождается выделением летучих продуктов, вследствие этого имеет место потеря в весе исследуемого образца, что может быть количественно измерено методом термогравиметрии. Температура, при которой наблюдается уменьшение веса полимера, характеризует его термостойкость.

Метод ТГА может быть использован для кинетических исследований при изучении разложения полимеров, так как данные ТГА дают достаточно достоверную информацию об энергии активации, общем порядке реакции и предэкспоненциальных множителях [3].

Одним из интересных объектов для химической модификации является синдиотактический 1,2-ПБ. Наличие в данном полимере реакционноспособных С=С связей

создает предпосылки для введения в состав макромолекул полидиена функциональных групп различной природы. В свою очередь, введение функциональных групп приводит к изменению свойств полимерного продукта, в том числе его термостабильности.

Целью настоящей работы являлось изучение методом термогравиметрического анализа термических характеристик производных синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ), содержащих в составе макромолекул циклопропановые группы, а также расчет кинетических параметров процесса деструкции полимерных продуктов.

Материал и методика

В качестве исследуемых веществ использовали синдиотактический 1,2-полибутадиен производства ОАО «Ефремовский завод СК» (1,2-СПБ). Характеристики образцов приведены в Таблице 1. Исследовались производные 1,2-СПБ, содержащие в составе макромолекул циклопропановые группы.

Таблица 1.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ 1,2-СПБ

Параметр	Значения
Содержание 1,2-звеньев, %	85,6
Содержание 1,4-звеньев, %:	
<i>цис</i> -	12,7
<i>транс</i> -	1,7
Плотность, г/см ³	0,91
Молекулярная масса	52,6×10 ³
Синдиотактичность, %	53
Кристалличность	14,0

Для проведения термогравиметрического анализа полимеров использовали прибор TGA/DSC-1 фирмы “Mettler Toledo” [4] (диапазон температур 25–1100 °С; максимальный объем исследуемого образца — не более 900 мкл; максимальная скорость нагрева образца — 150 К/мин; скорость охлаждения прибора — 20 К/мин; погрешность измерения ±0,3 К).

Навеска исследуемого образца (5–15 мг) помещалась в тигель из оксида алюминия объемом 70 мкл. Измерения проводили в интервале температур от 25 °С до 600 °С при разных скоростях нагрева (5–20 град/мин), атмосфера — воздух, азот. Обработка результатов осуществлялась с помощью персонального компьютера. На экран компьютера выводилась кривая в виде функции величины массы образца от температуры (кривая ТГА), а также кривая ДСК, характеризующая тепловые эффекты, происходящие при деструкции полимера. Из кривой ТГА по величине массы образца определялись значения $T_{н.р.}$, T_1 и T_5 , соответствующие температуре начала разложения полимера, а также разложению его на 1 и 5%, соответственно. По максимумам на кривой ДТГ определялась температура, при которой достигается максимальная скорость деструкции.

Результаты и их обсуждение

К числу важнейших показателей полимерных материалов, характеризующих температурный интервал их переработки и эксплуатации, относятся термические характеристики, определяющие стабильность полимера в процессах переработки. Термогравиметрический анализ позволяет выявить температурные области термической стабильности полимерных материалов, является источником сведений о деструкции, окислении и других процессах, протекающих в полимерах.

Введение в полимерную цепь при модифицировании различных заместителей оказывает существенное влияние на термическую устойчивость полимерных продуктов.

Изучение процесса термической деструкции циклопропановых производных производили в атмосфере воздуха и азота. Для оценки термической стабильности полимеров использовали 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 °С, ΔH — тепловой эффект процесса деструкции.

Установлено, что все изученные полимерные продукты характеризуются относительно высокой термической стабильностью на воздухе и в азоте, хотя и уступают по этому показателю исходному 1,2-СПБ (Таблица 2). Температура начала разложения T_n циклопропанованного 1,2-ПБ ($\alpha=8\%$), соответствующая началу изменения (снижения) массы полимера при нагревании на воздухе, на 27 °С ниже аналогичного показателя для немодифицированного 1,2-СПБ (Таблица 2).

Таблица 2.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПБ ($v=5$ К/мин, атмосфера — воздух, азот)

Образец	α , %	T_n , °С	T_1 , °С	Δm_{400} , %	ΔH , кДж/г
Синдиотактический 1,2-ПБ	0	352	398	1,20	2,5
Циклопропанованный 1,2-ПБ	8	325	377	1,50	3,6
	14	316	365	2,34	4,6
	32	300	332	3,41	5,2
	46	295	311	4,79	7,1
	47	295	310	4,90	7,4
	58	289	299	5,70	7,8
	63	285	297	5,93	8,6
	65	284	296	6,44	8,7
	74	283	296	6,92	9,9
	77	283	295	7,10	9,9
Циклопропанованный 1,2-ПБ (азот)	81	279	291	7,47	10,8
	46	335	349	3,50	—
	58	322	342	4,90	—

С увеличением степени модификации полимера от 8 до 81% наблюдается уменьшение значений температуры T_n и T_1 — на 46 и 86 °С соответственно (Таблица 2, Рисунок 1). Значение параметра Δm_{400} , характеризующего изменение массы полимера при его нагревании до 400 °С (т. е. до начала интенсивной деструкции, связанной с термическим распадом углерод–углеродных связей в макроцепях), с увеличением степени модификации полимера возрастает от 1,2% для исходного 1,2-ПБ до 7,5% — для циклопропанованного 1,2-ПБ со степенью модификации 81% (Таблица 2, Рисунок 1).

Приведенные результаты свидетельствуют о снижении термической устойчивости циклопропанованного 1,2-ПБ при увеличении степени его функционализации.

При проведении измерений в атмосфере азота параметры термостабильности полимера T_n и T_1 смещаются в область более высоких температур: для циклопропанованного 1,2-ПБ со степенью функционализации 58% на 33 и 43 °С соответственно. Одновременно уменьшается значение параметра Δm_{400} (Таблица 2). Следовательно, в инертной среде циклопропанованный 1,2-ПБ обладает значительно более высокой термостабильностью, чем на воздухе.

Деструкция синдиотактического 1,2-ПБ и его циклопропановых производных происходит наиболее интенсивно в области температур 400–500 °С (Рисунок 2) и обусловлена в первую очередь термическим распадом С–С связей в макроцепях с образованием низкомолекулярных продуктов. Отсюда — значительное снижение массы полимера в указанном интервале температур: оно составляет 92–98% (Рисунок 2).

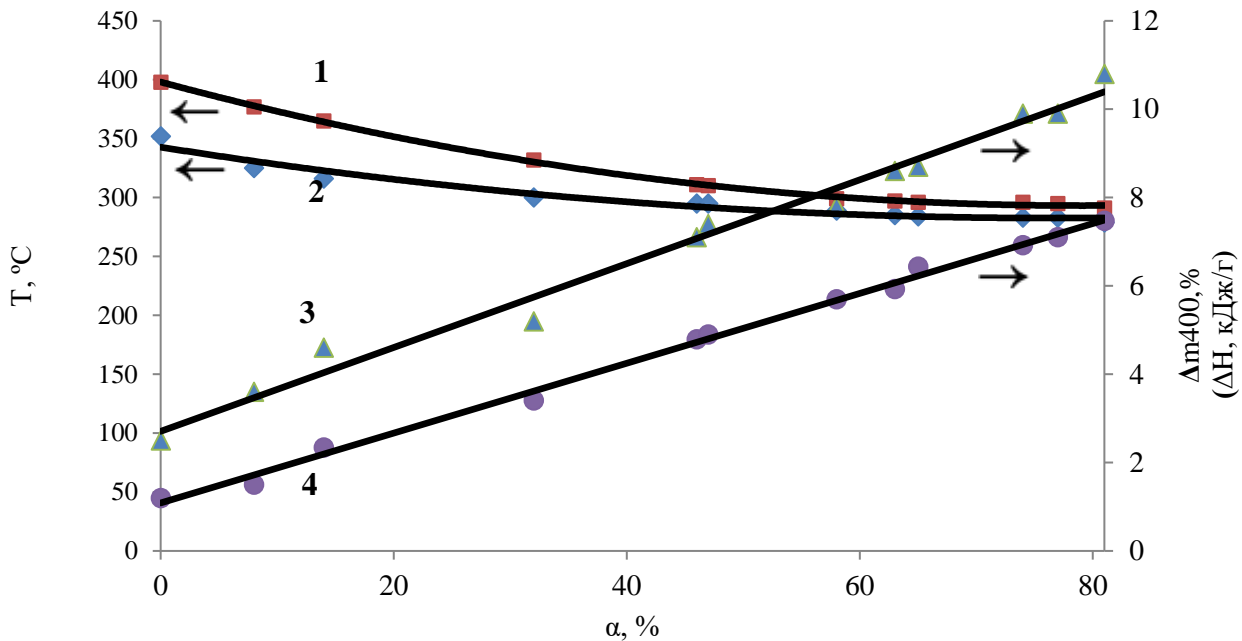


Рисунок 1. Зависимость параметров термодеструкции: T_1 (1), T_5 (2), ΔH (3), Δm_{400} (4), от степени функционализации α , циклопропановых производных синдиотактического 1,2-ПБ, ($\nu=5$ К/мин, атмосфера — воздух).

Разложение полимера на воздухе сопровождается экзотермическим эффектом: в области 390–470 °С, на термограмме ДСК циклопропанового 1,2-ПБ присутствует характерный экзотермический пик, соответствующий распаду циклопропановых фрагментов макромолекул (Рисунок 2).

Суммарная величина теплового эффекта ΔH , наблюдаемого при деструкции циклопропановых 1,2-ПБ в области температур от T_n до 500 °С (Рисунок 2), закономерно возрастает с увеличением содержания циклопропановых групп в макромолекулах. Так, для полимера со степенью функционализации 81% значение ΔH более чем в 4 раза выше, чем при термическом распаде исходного полидиена (Таблица 2).

Последнее свидетельствует, что модификация 1,2-ПБ циклопропановыми группами позволяет получать полимерные продукты с существенно более высокой энергоемкостью, чем исходный полидиен. Стоит отметить, что при проведении анализа в атмосфере азота экзотермические эффекты на кривых ДСК отсутствуют.

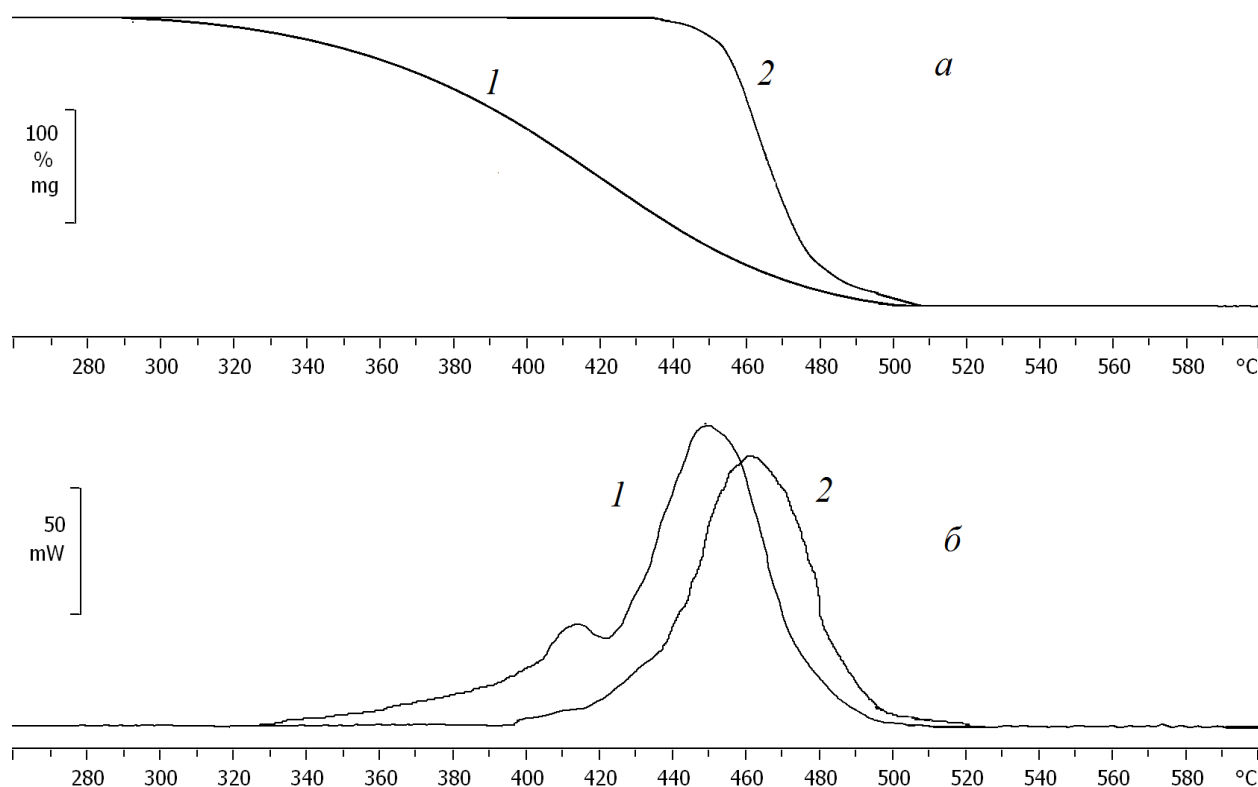


Рисунок 2. Термограммы ТГ (а) и ДСК (б) синдиотактического 1,2-ПБ (2) и циклопропанованного 1,2-ПБ ($\alpha=46\%$) (1) ($\nu=5$ К/мин, атмосфера — воздух).

Таким образом, повышенная энергонасыщенность циклопропановых 1,2-ПБ является характерной особенностью синтезированного ряда полимерных продуктов и представляет интерес с точки зрения создания энергоемких композиций, материалов и изделий на их основе.

Выводы

1. Циклопропановые производные синдиотактического 1,2-полибутадиена характеризуются относительно высокой термической стабильностью на воздухе: температура начала разложения полимеров составляет более 280 °С.

2. Увеличение степени циклопропанирования 1,2-СПБ сопровождается закономерным снижением температуры начала разложения полимера.

3. В среде азота циклопропановые 1,2-полибутадиены характеризуются более высокой термической устойчивостью, чем на воздухе: температура начала разложения полимера увеличивается на 33–38 °С.

4. Введение циклопропановых групп в состав макромолекул 1,2-СПБ позволяет получать энергонасыщенные полимеры с энтальпией разложения более 10 кДж/г.

Список литературы:

1. Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С. и др. Физикохимия полимеров / под ред. А. М. Кочнева. Казань: ФЭН, 2003. 512 с.

2. Дифференциально–термический и термогравиметрический анализы полимеров: метод. указания / Казан. гос. технол. ун–т; Сост.: О. Н. Кузнецова, А. М. Кочнев, В. П. Архиреев. Казань, 1994. 20 с.

3. Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гуткович А. Д. и др. Полимеры / под ред. В. М. Ульянова. М.: Химия, 1992. 288 с.
4. Меттлер Толедо. В России и СНГ. Режим доступа: <http://www.mtrus.com> (дата обращения 10.12.2016).
5. Майорова А. Ф. Термоаналитические методы исследования // Соросовский образовательный журнал. 1998. №10. С. 50–54.
6. Коптелов А. А., Милехин Ю. М., Гусев С. А. О применении методов термического анализа к исследованию кинетики термического разложения энергетических материалов // Доклады Академии наук. 2007. Т. 416. №4. С. 496–501.
7. Фридман Х. Л. Кинетика термической дегградации обугливающихся пластиков методом термогравиметрии. В применении к фенольным пластикам // Журнал науки о полимерах: симпозиум о полимерах. Часть С. 6. 183 с.

References:

1. Kochnev A. M., Zaikin A. E., Galibeev S. S. et al. Fizikokhimiya polimerov. Ed. A. M. Kochneva. Kazan, Fen, 2003, 512 p.
2. Differentsialno–termicheskii i termogravimetriceskii analizy polimerov: metod. ukazaniya. Kazan. gos. tekhnol. un–t; compiler’s: O. N. Kuznetsova, A. M. Kochnev, V. P. Arkhireev. Kazan, 1994, 20 p.
3. Ulyanov V. M., Rybkin E. P., Gutkovich A. D. et al. Polimery. Ed. V. M. Ulyanova. Moscow, Khimiya, 1992, 288 p.
4. Mettler Toledo. V Rossii i SNG. Available at: <http://www.mtrus.com>, accessed 10.12.2016.
5. Maiorova A. F. Termoanaliticheskie metody issledovaniya. Sorosovskii obrazovatelnyi zhurnal, 1998, no. 10, pp. 50–54.
6. Koptelov A. A., Milekhin Yu. M., Gusev S. A. O primeneniі metodov termicheskogo analiza k issledovaniyu kinetiki termicheskogo razlozheniya energeticheskikh materialov. Doklady Akademii nauk, 2007, v. 416, no. 4, pp. 496–501.
7. Fridman Kh. L. Kinetika termicheskoi degradatsii obuglivayushchikhsya plastikov metodom termogravimetrii. V primeneniі k fenolnym plastikam. Zhurnal nauki o polimerakh: simpozium o polimerakh, part S, 6. 183 p.

*Работа поступила
в редакцию 12.12.2016 г.*

*Принята к публикации
17.12.2016 г.*