

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ 1,2-СПБ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Сидоров А.В., Селезнева Ю.А.

научный руководитель канд. хим. наук Глазырин А.Б.

Башкирский государственный университет

Введение в полимерную цепь при модифицировании различных заместителей приводит к изменению T_c полимера и оказывает существенное влияние на термическую устойчивость полимерных продуктов.

Целью настоящей работы являлось изучение методами термического анализа свойств модифицированных полимерных продуктов полученных на основе 1,2-синдиотактического полибутадиена (1,2-СПБ), содержащих в составе макромолекул различные функциональные группы, и оценка влияния степени функционализации на свойства полимерных продуктов.

Изучены свойства модифицированных полимеров, содержащих в своем составе макромолекул различные функциональные группы: атомы брома, гем-дихлорциклопропановые звенья, метоксикарбонил замещенные циклопропанированные группы.

Определение температуры стеклования полимерных продуктов производили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены характеристики модифицированных полимеров: температуры стеклования (T_c), плавления и кристаллизации по кривым изменения теплоемкости (ΔC_p) при нагревании или охлаждении полимера. Измерения проводили на приборе DSC-1 (фирмы «Mettler Toledo»).

Исходный синдиотактический 1,2-полибутадиен характеризуется сравнительно низкой температурой стеклования $-12,4$ для 1,2-СПБ и $-10,2^\circ\text{C}$ для 1,2-СПБ марки JSR и температурой текучести 105°C , то есть полимер при комнатной температуре находится в ВЭ-состоянии.

Установлено, что введение в состав макромолекул СПБ заместителей – атомов брома и гем-дихлорциклопропановых групп, приводит к увеличению температуры стеклования полимера. С ростом степени функционализации полидиена температура стеклования закономерно возрастает от $-10,2$ до $-12,4^\circ\text{C}$ для немодифицированного 1,2-СПБ до $58,6$ и $58,3^\circ\text{C}$ для дихлорциклопропанированного ($\alpha=83,2\%$) и бромированного ($\alpha=77,6\%$) полидиена соответственно (табл.1).

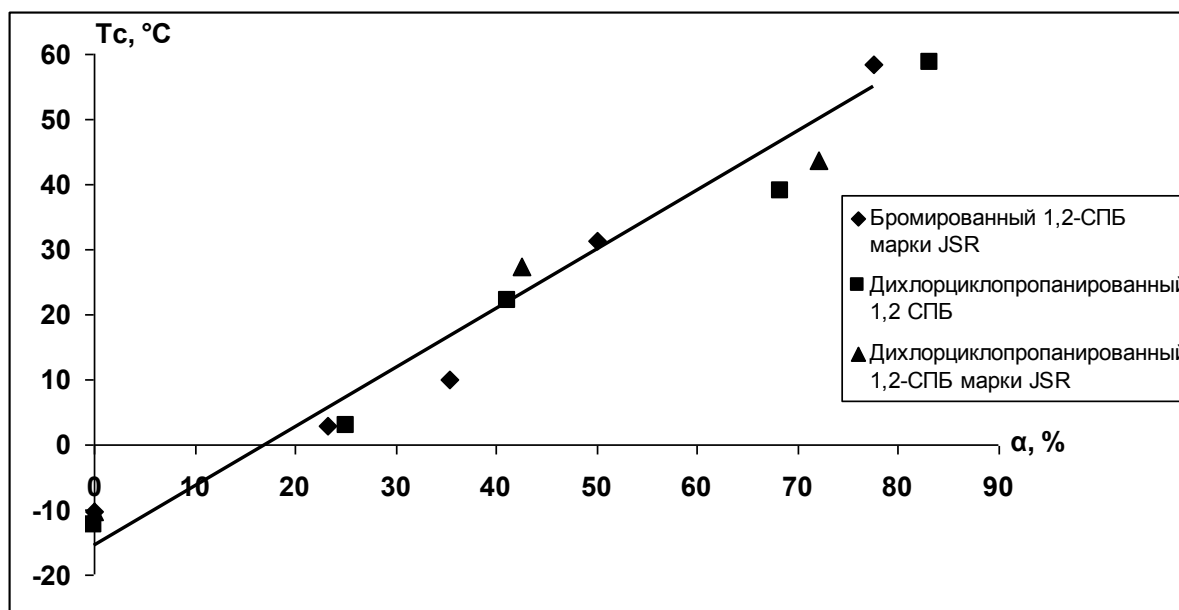
Таблица 1

Зависимость T_c полимера от степени функционализации
(скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Полимер	$W_{\text{Hal}}, \%$	$\alpha, \%$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot\text{K}$
1,2-СПБ марки JSR	0	0	$-10,2$	0,051
Бромированный 1,2-СПБ марки JSR	17,4	23,3	2,8	0,052
	26,4	35,3	9,9	0,030
	37,4	50,0	31,2	0,025
	58,0	77,6	58,3	0,014
Дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ марки JSR	22,0	42,5	27,3	0,058
	37,3	72,0	43,8	0,042

1,2- СПБ	0	0	-12,4	0,037
Дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ	13,0	25,1	2,9	0,040
	21,3	41,1	22,1	0,062
	35,4	68,3	38,9	0,058
	43,1	83,2	58,6	0,051

Причем зависимость $T_c=f(\alpha)$ для бром- и дихлорциклопропанированных производных 1,2-СПБ близка к линейной (рис.1)



Повышение T_c с увеличением степени функционализации полимера следует связывать с увеличением жесткости полимерной цепи, а также с повышением межмолекулярного взаимодействия в результате введения атома брома и дихлорциклопропанированных звеньев в состав макромолекул полидиена.

Процессу стеклования полимера соответствует изменение его теплоемкости (ΔC_p). Как следует из экспериментальных результатов, значение ΔC_p для бромированного 1,2- СПБ марки JSR с увеличением степени модификации снижается, тогда как для дихлорциклопропанированных полимеров ΔC_p этот показатель изменяется несущественно. (табл.1)

Установлено, что значения температуры стеклования и ΔC_p зависят от скорости нагрева полимерного образца. С увеличением скорости нагрева температура стеклования полимера возрастает, одновременно происходит увеличение параметра ΔC_p . Наблюдаемые изменения параметров T_c и ΔC_p обусловлены релаксационным характером процесса стеклования.

Следует отметить, что изменение температуры стеклования с увеличением скорости нагрева (V) для бромированных полидиенов происходит в большей степени, чем для дихлорциклопропанированных полимеров.

Из зависимости $\lg V$ от $1/T$ для модифицированных полимеров с различной степенью функционализации было определено значение кажущейся энергии активации процесса стеклования (E_a).

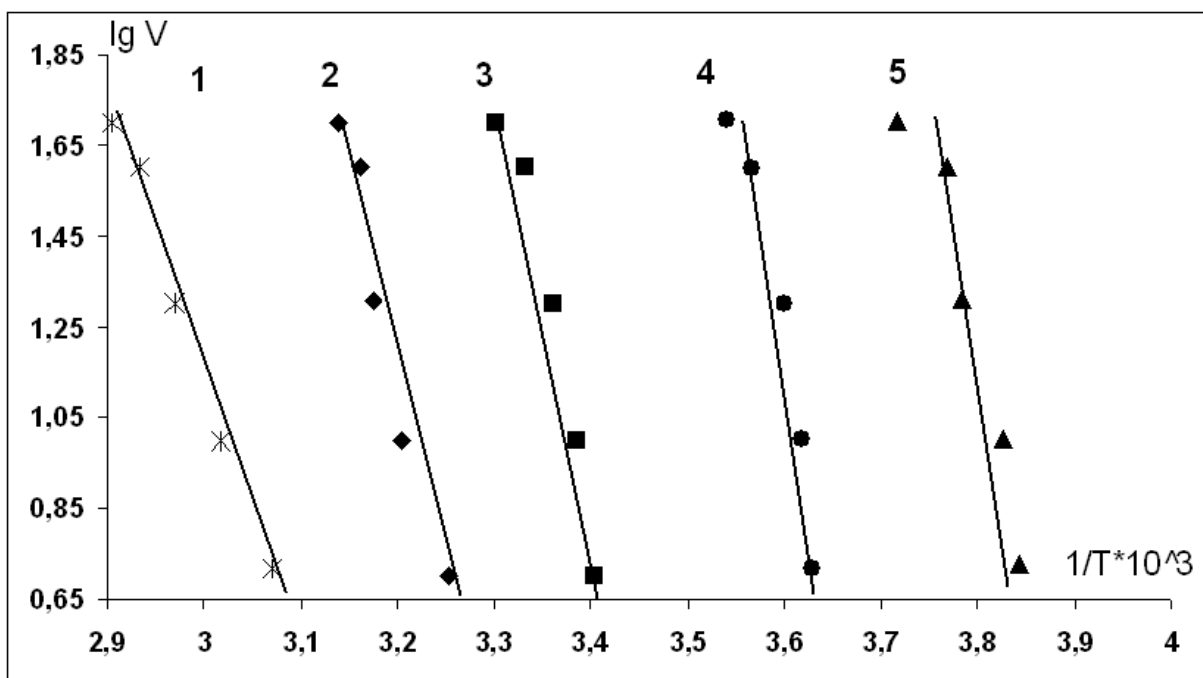


Рис. 2 Зависимость $\lg V$ от обратной температуры стеклования для модифицированных полимерных продуктов.

1 - Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ($\alpha=83,2\%$), 2 - Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ($\alpha=68,3\%$), 3 - Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ($\alpha=41,1\%$), 4 - Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ($\alpha=25,1\%$), 5 - Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ($\alpha=0\%$)

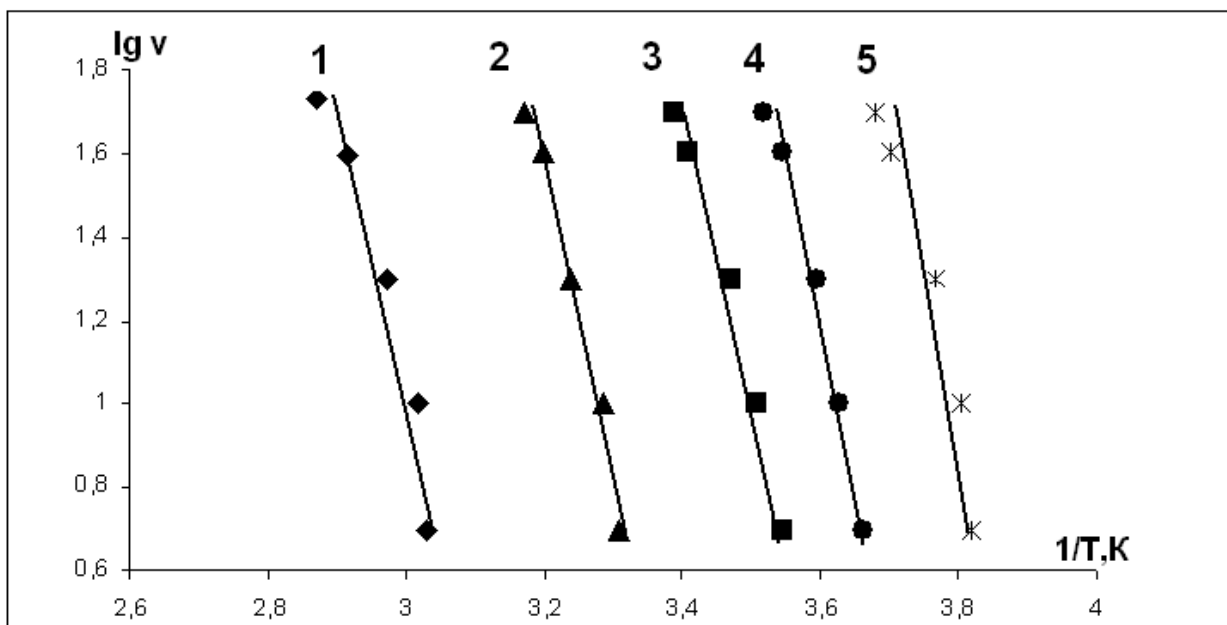


Рис. 3 Зависимость $\lg v$ от обратной температуры стеклования для модифицированных полимерных продуктов.

1 - Бромированный 1,2-СПБ марки JSR ($\alpha=77,6\%$), 2 - Бромированный 1,2-СПБ марки JSR ($\alpha=50,0\%$), 3 - Бромированный 1,2-СПБ марки JSR ($\alpha=35,3\%$), 4 - Бромированный 1,2-СПБ марки JSR ($\alpha=23,3\%$), 5 - Бромированный 1,2-СПБ марки JSR ($\alpha=0\%$).

Таблица 2

Зависимость энергии активации процесса стеклования модифицированных полимеров от степени функционализации.

Полимер	α, %	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
1,2-СПБ	0	200,2
Дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ	25,1	182,8
	41,1	168,2
	68,3	150,2
	83,2	116,8
1,2 - СПБ марки JSR	0	179,2
Бромированный 1,2-СПБ марки JSR	23,3	134,7
	35,3	116,3
	50,0	102,9
	77,6	82,6
Дихлорциклопропанированный 1,2 - СПБ марки JSR	42,5	155,3
	72,0	143,3