

А. А. Басыров (инж.), М. И. Абдуллин (д.х.н., проф.)

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПРОИЗВОДНЫХ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

*Башкирский государственный университет,
кафедра технической химии и материаловедения
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100; тел. (347) 2769109, e-mail: ProfAMI@yandex.ru*

A. A. Basyrov, M. I. Abdullin

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY-DERIVATIVES OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

*Bashkir State University
100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia, ph. (347) 2769109, e-mail: ProfAMI@yandex.ru*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ) эпоксидными группами на температуру стеклования полидиена. Введение в состав синдиотактического 1,2-полибутадиена заместителей – эпоксидных групп в основную и боковую цепь макромолекулы, приводит к увеличению температуры стеклования полимера (T_c). С ростом степени эпоксидирования 1,2-полидиена, модифицированного по звеньям 1,2- и 1,4-полимеризации мономера, T_c закономерно возрастала от -12.6 °С для исходного полимера до 6.4 °С для полидиена со степенью функционализации 31.3%. Влияние степени модификации синдиотактического 1,2-ПБ на T_c полимера характеризовали параметром γ , с использованием которого установлено, что эпоксидирование двойных связей в основной цепи оказывает существенно большее влияние на температуру стеклования, чем введение оксирановых групп в боковые винильные группы макромолекул. Модификаты, содержащие оксирановые группировки в боковых фрагментах и в основной цепи макромолекул, характеризуются промежуточными значениями параметра γ . Изучена термическая устойчивость эпоксидированных производных синдиотактического 1,2-полидиена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Введение эпоксидных групп в состав макромолекул 1,2-СПБ приводит к увеличению термической стабильности полидиена в инертной (азот) атмосфере по сравнению с исходным полимером. С ростом степени эпоксидирования 1,2-полидиена, модифицированного по звеньям 1,2- и 1,4-полимеризации мономера, температура начала деструкции от 364 °С для исходного полимера до 373 °С для полидиена со степенью

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the effect of modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene (1,2-SPB) with epoxy groups on the glass transition temperature of polydiene. Introduction of the syndiotactic 1,2-polybutadiene of substituents – epoxy groups in the main and branch chains of the macromolecule, leads to an increase in the glass transition temperature of the polymer (T_g). With an increase in the degree of epoxidation of 1,2-polydiene modified in units of 1,2- and 1,4-polymerization of the monomer, T_g naturally increased from -12.6 °C for the starting polymer to 6.4 °C for polydiene with a degree of functionalization of 31.3%. The effect of the degree of modification of the syndiotactic 1,2-PB on the polymer T_g used the parameter γ . Using, it has been established that epoxidation of double bonds in the main chain has a significantly greater effect on the glass transition temperature than the introduction of epoxy groups into the branch vinyl groups of macromolecules. Modifications containing oxirane groups in the branch fragments and in the main chain of macromolecules are characterized by intermediate values of the parameter γ . Thermal stability of epoxidized syndiotactic 1,2-polydiene derivatives was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The introduction of epoxy groups into the composition of macromolecules 1,2-SPB leads to an increase in the thermal stability of the polydiene in an inert (nitrogen) atmosphere as compared to the initial polymer. With an increase in the degree of epoxidation of 1,2-polydiene modified by units of 1,2- and 1,4-polymerization of the monomer, the temperature started the destruction from 364 °C for the starting polymer to 373 °C for polydiene with a degree of

Дата поступления 02.10.18

функционализации 31.3% в кислородсодержащей атмосфере (атм. воздуха) термоокислительная стабильность 1,2-СПБ с увеличением степени эпексидирования полимера снижается с 286 °С для исходного полимера до 267 °С для полидиена со степенью функционализации 31.3%.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующая калориметрия; полимерные продукты; синдиотактический 1,2-полибутадиен; степень функционализации; термогравиметрия; химическая модификация макромолекул.

Создание новых термоэластопластов, обладающих комплексом ценных физико-химических и технологических свойств – актуальная проблема в химии и технологии полимеров ^{1,2}. Эффективным и экономически оправданным решением данной задачи является создание новых полимерных продуктов путем химической модификации крупнотоннажных промышленных полимеров.

Одним из перспективных направлений химической модификации полимеров, в том числе полидиеновых, является эпексидирование. Материалы на основе эпексидированных каучуков обладают высокими физико-механическими показателями, хорошими прочностными и диэлектрическими свойствами ³. Как следствие, они находят применение в качестве покрытий для металлов и пластмасс, адгезивов, замазок, заливочных компаундов в электротехнике, микроэлектронике и других областях техники ⁴.

Целью данной работы являлось изучение процессов стеклования и термической деструкции эпексипроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ).

Материалы и методы исследования

Использован 1,2-СПБ со среднечисловой молекулярной массой $M_n=150.1 \cdot 10^3$, степенью полидисперсности 1.8 и содержанием в макроцепях звеньев 1,2-полимеризации бутадиена 84% (остальное – звенья 1,4-полимеризации).

Синтез модифицированных полимерных продуктов осуществляли действием: а) надмуравьиной кислоты, полученной *in situ* ⁵; б) *m*-хлорнадбезойной кислоты (МХНБК) ⁶, или в) *трет*-бутилгидропероксида в присутствии гексакарбонила молибдена ⁷.

Температуру стеклования полимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC-1 (ф. «Mettler Toledo») по изменению теплоемкости (ΔC_p) при нагревании или охлаждении полимера. Охлаждение полимерно-

functionalization of 31.3%. Whereas in the oxygen-containing atmosphere (atmosphere air), the thermooxidative stability of 1,2-SPB decreases with increasing degree of polymer epoxidation from 286 °C for the starting polymer to 267 °C for polydiene with a degree of functionalization of 31.3%.

Key words: chemical modification; degree of functionalization; differential-scanning calorimetry; polymeric products; syndiotactic 1,2-polybutadiene; thermogravimetry.

го образца производили жидким азотом. Навеска исследуемого полимера (3–8 мг) помещалась в алюминиевый тигель (объем 40 мкл), а другой тигель служил сравнением (оставался пустым). Каждый тигель помещался на термодатчик. С помощью компьютера устанавливались температурный диапазон испытаний (20 – 500 °С) и скорость сканирования (от 5 до 50 °С/мин).

Термогравиметрический анализ полимерных образцов (ТГА) проводился с использованием прибора TGA-DSC (ф. «Mettler Toledo»). Навеска исследуемого полимерного продукта (5–15 мг) помещалась в тигель из оксида алюминия объемом 70 мкл. Измерения проводились в интервале температур от 25 до 500 °С при скорости нагрева 5–15 °С/мин в атмосфере воздуха. Обработка результатов осуществлялась на ПК прибора с использованием соответствующей программы.

Обсуждение результатов

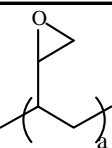
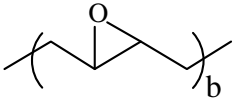
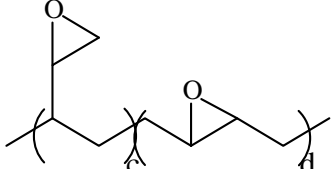
С учетом строения макромолекул 1,2-СПБ эпексидирование полидиена может происходить по одному из трех вариантов: а) по звеньям 1,4-; б) по звеньям 1,2-полимеризации; или в) одновременно по звеньям 1,2- и 1,4-полимеризации мономера.

Установлено, что при воздействии на полимер *трет*-бутилгидропероксида в присутствии гексакарбонила молибдена эпексидные группировки формируются исключительно в звеньях 1,2-полимеризации мономера, тогда как при обработке 1,2-СПБ надмуравьиной кислотой *in situ* накопление в макромолекулах эпексидных группировок происходит за счет реакции со звеньями 1,4-полимеризации мономера. При взаимодействии 1,2-СПБ с *m*-хлорнадбезойной кислотой образуются эпексидные группировки за счет реакции с двойными связями как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях макроцепей (табл. 1).

Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ оксигрупп в любом указанном варианте образования эпоксидированных группировок всегда приводит к увеличению температуры стеклования полимера T_g (рис. 1).

Таблица 1

Эпоксидные группировки за счет реакции с двойными связями

Строение эпоксидированных звеньев	Эпоксигруппы
	в 1,2-звеньях
	в 1,4-звеньях
	в 1,2- и 1,4-звеньях

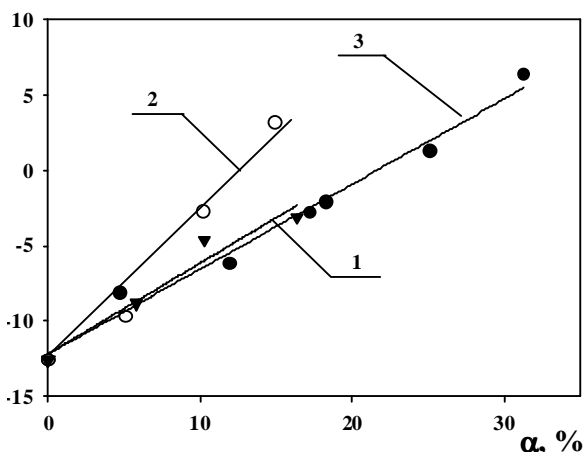


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_g от степени функционализации α эпоксидированного 1,2-СПБ: 1 – функционализация по 1,2-звеньям; 2 – функционализация по 1,4-звеньям; 3 – функционализация по 1,2- и 1,4-звеньям

Так, при введении эпоксигрупп только в звенья 1,2-полимеризации бутадиена T_g возрастает от -12.6 °С до (-3.1) °С с увеличением степени эпоксидирования α до $\sim 16\%$ (рис. 1). Однако в случае модификатов, содержащих эпоксигруппы исключительно в основной цепи макромолекул при той же степени окисления, что и в предыдущем варианте, температура стеклования оказывается значительно выше и достигает 3.2 °С (табл. 2), т.е. эпоксидирова-

ние 1,2-СПБ по дизамещенным двойным связям основной цепи оказывает большее влияние на температуру стеклования полимера, чем эпоксидирование только по боковым фрагментам макромолекул.

При одинаковой степени эпоксидирования 1,2-СПБ ($\sim 17\%$), содержащий оксигруппы как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях полимеризации, характеризуется промежуточными значениями температуры стеклования – (-2.8) °С.

Зависимость температуры стеклования T_g модифицированного 1,2-СПБ от степени функционализации полимера α для всех вариантов содержания эпоксидных групп в составе макромолекул в изученных пределах степени эпоксидирования (до 16–17 %) характеризуется прямой пропорциональной зависимостью. Количественно влияние эпоксидирования 1,2-СПБ на температуру его стеклования описывается уравнением следующего вида:

$$T_g = \gamma\alpha + b \quad (1)$$

где T_g – температура стеклования эпоксидированного 1,2-СПБ;

γ – безразмерный коэффициент, зависящий от строения эпоксидных групп в макромолекулах 1,2-СПБ;

α – степень эпоксидирования 1,2-СПБ;

b – независимый член, количественно равный температуре стеклования немодифицированного 1,2-СПБ.

Коэффициент γ в (1) может быть рассчитан из уравнения (2):

$$\gamma = \frac{T_g - 12.6}{\alpha} \quad (2)$$

где коэффициент (-12.6) относится к марке 1,2-СПБ, содержащей 84–86 % 1,2-звеньев и 14–16 % 1,4-звеньев полимеризации мономера.

Таким образом, чем выше величина параметра γ (табл. 2), тем большее влияние оказывает эпоксидирование макромолекул 1,2-СПБ на температуру стеклования полимера. При окислении двойных связей в основной цепи макромолекул температура стеклования полимера увеличивается в два раза больше, чем при окислении боковых звеньев макроцепи 1,2-СПБ (табл. 3). Указанное, по-видимому, связано с более существенным возрастанием жесткости макромолекул при эпоксидировании основной цепи полидиена по сравнению с модификацией только боковых звеньев макроцепей.

Влияние на температуру стеклования полимера T_g структуры эпокси групп и степени оксидирования 1,2-СПБ α

№ пп	Эпоксицированные звенья макромолекул	α , %	Содержание эпокси групп, %		T_g , °C
			в 1,2-звеньях	в 1,4-звеньях	
1	-	0.0	0	0	-12.6
2	1,2-звенья	5.8	5.8	0	-8.8
3		10.3	10.3	0	-4.6
4		16.4	16.4	0	-3.1
5		4.7	2.6	2.1	-8.1
6	1,2- и 1,4-звенья	11.9	6.3	5.6	-6.2
7		17.2	8.4	8.8	-2.8
8		18.3	9.9	8.4	-2.1
9		25.1	12.3	12.8	1.3
10		31.3	16.4	14.9	6.4
11		1,4-звенья	5.1	0	5.1
12	10.2		0	10.2	-2.7
13	14.0		0	14.0	3.2

Модификаты 1,2-СПБ, содержащие оксирановые группировки как в боковых фрагментах, так и в основной цепи макромолекул, характеризуются промежуточными значениями величины параметра γ (табл.3).

Таблица 3

Зависимость величины параметра γ от природы оксидированных звеньев макромолекул 1,2-ПБ

№ пп	Эпоксицированные звенья макромолекул	Коэффициент γ
1	1,2-звенья	0.60
2	1,2- и 1,4-звенья	0.57
3	1,4-звенья	1.14

Таким образом, введение эпоксидных групп в состав макроцепей синдиотактического 1,2-СПБ приводит к увеличению температуры стеклования T_g полимера. Изменение температуры стеклования модифицирования полидиена не только определяется степенью оксидирования, но также существенным образом зависит от строения оксирановых группировок в макроцепях. Влияние природы функционализированных звеньев на температуру стеклования может быть количественно охарактеризовано с помощью параметра γ , в соответствии с которым модификация 1,2-СПБ в основную цепь макромолекул оказывает относительно большее влияние на температуру стеклования полимера по сравнению с оксидированием 1,4-звеньев макроцепей. Строение оксирановых группировок в составе макромолекул 1,2-СПБ возможно регулировать, используя эпоксирующие агенты различной химической природы и тем самым целенаправленно изменять температуру стеклования полидиена.

Одной из важнейших технологических и эксплуатационных характеристик полимеров является их устойчивость к воздействию повышенных температур. Важное место среди методов изучения термической устойчивости полимеров является термогравиметрический анализ (ТГА), характеризующий потерю массы образца от температуры.

Установлено, что введение эпоксидных групп в состав макромолекул 1,2-СПБ, а именно, оксирановых групп любого вышеуказанного строения, приводит к увеличению термической стабильности полидиена в инертной (азот) атмосфере по сравнению с исходным полимером (табл. 4). Указанное, по-видимому, связано с тем, что оксидированные звенья макромолекул 1,2-СПБ при термическом воздействии на полимер образуют межмолекулярные химические связи, что приводит к увеличению термостабильности полидиена. Следует особо отметить, что термостабильность модифицированного 1,2-СПБ практически не зависит от строения эпоксидных группировок в составе макромолекул полидиена.

Термогравиметрический анализ эпоксипроизводных 1,2-СПБ в кислородсодержащей атмосфере (атм. воздуха) привел к другим выводам: термоокислительная стабильность 1,2-СПБ с увеличением степени оксидирования полимера снижается – температура начала разложения модифицированного полимера T_i падает относительно аналогичного показателя исходного 1,2-СПБ (табл. 4). Указанное снижение термостабильности характерно для модификатов 1,2-СПБ, содержащих любые изученные типы оксидированных групп в составе макроцепей. Например, с увеличением степени оксидирования полидиена, модифицированного по

Влияние природы эпоксигрупп макромолекул модифицированного 1,2-СПБ и степени эпоксидирования полимера α на температуру начала разложения полимера T_i в термических и термоокислительных условиях

№	Эпоксигруппы	α , %	Содержание эпоксигрупп, %		T_i , °C	
			в 1,2-звеньях	в 1,4-звеньях	атм. азота	атм. воздуха
1	-	0.0	0.0	0.0	357	294
2	в 1,2-звеньях	5.8	5.8	0	362	288
3		10.3	10.3	0	364	286
4		16.4	16.4	0	366	281
5	в 1,2- и 1,4-звеньях	4.7	2.6	2.1	364	286
6		11.9	6.3	5.6	368	282
7		17.2	8.4	8.8	371	280
8		18.3	9.9	8.4	371	279
9		25.1	12.3	12.8	372	273
10		31.3	16.4	14.9	373	267
11	в 1,4-звеньях	5.1	0	5.1	358	290
12		10.2	0	10.2	360	285
13		14.0	0	14.0	362	282

1,2- и 1,4-звеньям, наблюдается понижение температуры T_i от 294 до 258–280 °C ($\alpha = 16$ –17%). Аналогичная закономерность наблюдается для эпоксидированного 1,2-СПБ, содержащего оксирановые заместители исключительно в боковой или основной цепи макромолекул. Следует отметить, что в термоокислительных условиях температура T_i модифицированного полидиена при близких значениях α практически не зависит от природы оксирановой группировки в макромолекулах (табл. 4).

Таким образом, термическая (в инертной атмосфере) стабильность по показателю «потеря массы при нагревании» эпоксидированных производных 1,2-СПБ выше, чем у исходного полидиена. В случае термоокислительной деструкции эпоксидированного 1,2-СПБ увеличение степени функционализации, напротив, приводит к уменьшению термической стабильности – температура начала разложения полидиена T_i снижается с возрастанием степени окисления. Термическая и термоокислительная стабильность эпоксидированного 1,2-СПБ практически не зависит от природы эпоксидирован-

ных звеньев и определяется главным образом степенью эпоксидирования полидиена.

В то же время, введение эпоксидных групп в состав макромолекул 1,2-СПБ заметно отражается на теплофизических свойствах полидиена. Модификация 1,2-СПБ эпоксидными группами повышает температуру стеклования полимера. Важно, что температура стеклования определяется не только степенью эпоксидирования полидиена, но и структурой эпоксидированных звеньев, сформированных в составе макромолекул. Введение оксирановых групп в основную цепь макромолекул полидиена приводит к более существенным изменениям температуры стеклования, чем окисление только 1,2- или одновременно 1,4- и 1,2-звеньев макроцепей. Эпоксидирование 1,2-СПБ оказывает существенное влияние на термостабильность полимера. Термическая устойчивость эпоксидированного полидиена возрастает в инертной атмосфере, но уменьшается в термоокислительных условиях относительно исходного полимера и зависит от степени эпоксидирования 1,2-СПБ.

Литература

1. Басин В.Е., Берлин А.А. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
2. Крашенинников А.И., Шаболдин В.А. Жидкие каучуки. – М.: Знание, 1987. – 673 с.
3. Могилевич М.М., Туров Б.С., Уставщиков Б.Ф., Морозов Ю.Л. Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. – 715 с.
4. Адгезивы и адгезионные соединения / Под ред. Л.-Х. Ли. – М.: Мир, 1988. – 226 с.

References

1. Basin V.E., Berlin A.A. *Osnovy adgezii polimerov* [Basics of adhesion of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 392 p.
2. Krashennnikov A.I., Shaboldin V.A. *Zhidkiye kauchuki* [Liquid rubbers]. Moscow, Znaniye Publ., 1987, 673 p.
3. Mogilevich M.M., Turov B.S., Regschikov B.F., Morozov Yu.L. *Zhidkiye uglevodородnyye kauchuki* [Liquid hydrocarbon rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 715 p.

5. Gorbatkina Yu.A., Solodilov V.I., Sushenkov V.A. Shear strength of epoxy glass fiber reinforced plastics in a wide range of shear rates. // *Polym. Sci.: Ser. A.*— 2004.— №7.— Pp.741-747.
6. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Куковинец О.С., Глазырин А.Б., Хамидуллина Г.И. Эпоксидирование синдиотактического 1,2-полибутадиена надкислотами // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.*— 2013.— Т.55, №6.— С.712-717.
7. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Муслухов Р.Р. Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.*— 2012.— Т.55, №5.— С.71-79.
8. Куковинец О.С., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Докичев В.А., Абдуллин М.И. Успехи в химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена // *Известия Уфимского научного центра Российской академии наук.*— 2013.— №1.— С.29-37.
4. Lee L.-H. *Adgeziy i adgezionnyye soyedineniya* [Adhesives and adhesives]. Moscow, Mir Publ., 1988, 226 p.
5. Gorbatkina Yu.A., Solodilov V.I., Sushenkov V.A. [Shear strength of epoxy glass fiber reinforced plastics in a wide range of shear rates]. *Polym. Sci.: Ser. A.*, 2004, no.7, pp.741-747.
6. Abdullin M.I., Basyrov A.A., Kukovinets O.S., Glazyrin A.B., Khamidullina G.I. [Epoxidation of syndiotactic 1,2-polybutadiene with peracids] *Polymer Science. Series B*, 2013, vol.55, no.5-6, pp.349-354.
7. Abdullin M.I., Basyrov A.A., Glazyrin AB, Kukovinets O.S., Muslukhov R.R. *Khimicheskaya modifikatsiya sindiotakticheskogo 1,2-polibutadiyena* [Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemistry Technology], 2012, vol.55, no.5, pp.71-79.
8. Kukovinets O.S., Glazyrin A.B., Basyrov A.A., Dokichev V.A., Abdullin M.I. *Uspekhi v khimicheskoy modifikatsii sindiotakticheskogo 1,2-polibutadiyena* [Successes in the chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2013, no.1, pp.29-37.