

УДК 678.744.5

Э.С. МАМЕДОВА, Г.А. МАМЕДАЛИЕВ, В.Д. ДЖАФАРОВ, Э.Ч. САЛАЕВА

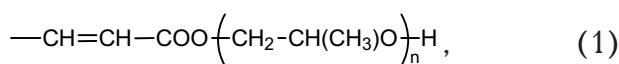
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ ПРОПИЛЕНОКСИДА И ЭПИХЛОРГИДРИНА

Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр, Олефин», г. Баку

Изучены теплофизические свойства сополимеров стирола с полимеризационноспособными олигомерами пропиленоксида и эпихлоргидрина. Установлена термостабильность и температура стеклования сополимеров, которые составляют 180–200°C и ниже – 25°C соответственно. Установлено, что увеличение содержания стирола в основной цепи олигомера приводит к повышению термостабильности сополимеров. Сравнивая данные по термоокислительной деструкции сополимеров и олигомеров показано, что на температуру начало деструкции оказывает влияние не только введение в боковое ответвление хлора, но и его длина.

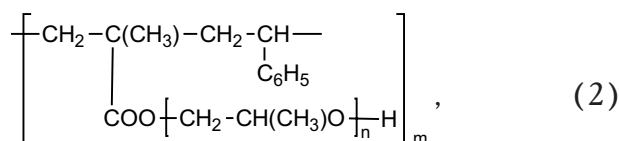
Известно, что химическая природа и длина боковых ответвлений вызывает глубокое изменение физико-химических свойств олигомеров и полимеров на их основе [1–3]. Этот факт, с одной стороны, широко используется для направленного регулирования эксплуатационных свойств высокомолекулярных соединений, а с другой — позволяет более глубоко выявить взаимосвязь между микроструктурой олигомера и его теплофизическими характеристиками. В этой связи представляет интерес сравнение термоокислительной стабильности ряда олигомеров и полимеров на их основе в зависимости от их химического строения. В качестве объекта исследования использованы полимеризационноспособные олигомеры (ПСО):

моноакрилатолигооксипропиленгликоли (АПГ) общей формулы:



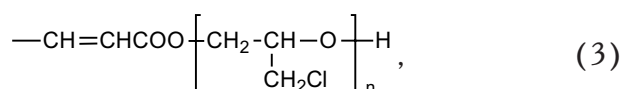
где n=9–83;

и его сополимеры со стиролом при соотношении 100:70



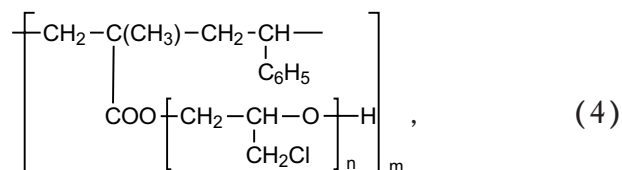
где n=9–83, m=5–20;

или моноакрилатолигооксипропиленгликоли (АХПГ) общей формулы:



где n=5–43

и его сополимер со стиролом (100:70)



где n=5–43, m=3–25.

Путем катионной полимеризацией пропиленоксида и эпихлоргидрина в присутствии акриловой кислоты в качестве агента передачи цепи получены ПСО (1) и (3), дальнейшей радикальной сополимеризацией ПСО со стиролом синтезированы сополимеры (2) и (4) [4–6].

Одним из основных требований, предъявляемых к полимерам, является их термостойкость, которая исследовалась методом ДТА. Исследования ДТА производили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при нагреве на воздухе со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20–500°C, масса образцов — 200 мг, чувствительность дифференциально-термической и термогра-

виметрической шкалы 1/5 и 1/15 соответственно (эталон — γ Al_2O_3). Температура стеклования сополимеров определялась калориметрически по методике [7].

Сополимеры АПГ:СТ и АХПГ:СТ в зависимости от соотношения компонентов и коэффициента полимеризации представляют собой светло-желтого цвета вязкие, липкие или сильно вязкие липкие вещества, хорошо растворимые в органических растворителях. Некоторые физико-химические свойства сополимеров представлены в табл. 1.

На рис. 1, 2 приведены ДТА и ТГА — кривые олигомеров (АПГ) с различным значением молекулярных масс (от 600 до 3000) и сополимеров олигомера с молекулярной массой 1500 с различным соотношением стирола.

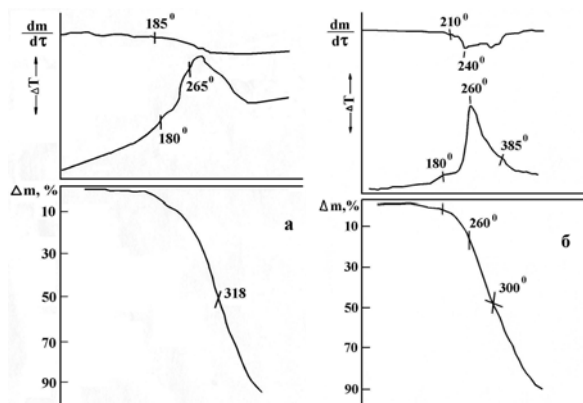


Рис. 1. Термостабильность АПГ с молекулярной массой: а — 600; б — 3000

Как видно из приведенных данных по ДТА (рис. 1), независимо от молекулярной массы олигомера наблюдаются два четко выраженных экзотермических пика: при 180–185°C и 260–265°C.

Кривые ТГА показывают, что деструктивные явления начинают протекать в температурной области 195–210°C, причем, глубина деструктивных процессов (потеря массы 50%) протекает более интенсивно для олигомеров с большими молекулярными массами, что хорошо согласуется с литературными сведениями по термической деструкции полимеров [8].

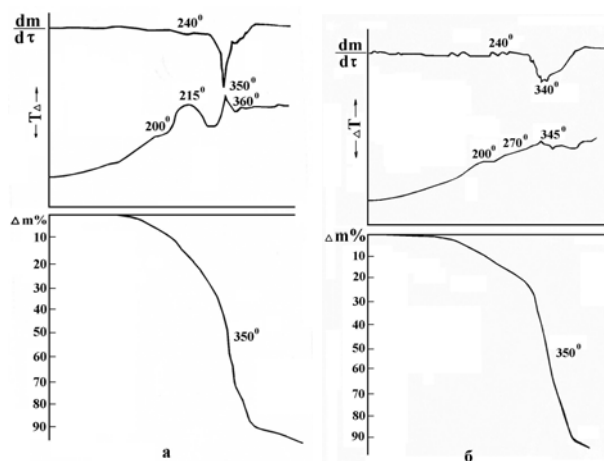


Рис. 2. Термостабильность сополимеров АПГ-СТ при соотношении: а — 100:25; б — 100:50 в среде кислорода при ММ АПГ-1500

Интерес представляет изучение влияния природы полиэфирного блока, в частности, введением в его состав хлора, на термоокислительную деструкцию олигомеров и их сополимеров со стиролом. Так как характер кривых ДТА олигомеров и сополимеров АХПГ одинаков, то на рис. 3 (а,б,в) приведены термограммы олигомеров с ММ=1800 и его сополимеры со стиролом. Молекулярная масса варьировалась в интервале от 700 до 4000.

При рассмотрении приведенных результатов

Таблица 1

Состав и некоторые свойства сополимеров

№ п/п	“n” олигомера	Соотношение олигомер:стирол	Вязкость по шариковому вискозиметру (С)	Среднечисловая молекулярная масса $\bar{M}_n \cdot 10^4$	Характеристика
АПГ:СТ					
1	9	100:70	120	5,8	Вязкая липкая прозрачная, светло-желтого цвета масса
2	23	100:70	280	10,5	Сильно вязкая липкая прозрачная масса
3	23	100:50	150	45,8	Вязкая липкая масса
4	23	100:25	80	30,8	Маслообразная липкая масса
5	83	100:70	190	78,0	Вязкая липкая масса
АХПГ:СТ					
6	5	100:70	155	8,8	Вязкая липкая масса
7	25	100:70	180	12,8	Вязкая липкая масса
8	50	100:70	250	65,5	Сильно вязкая липкая масса

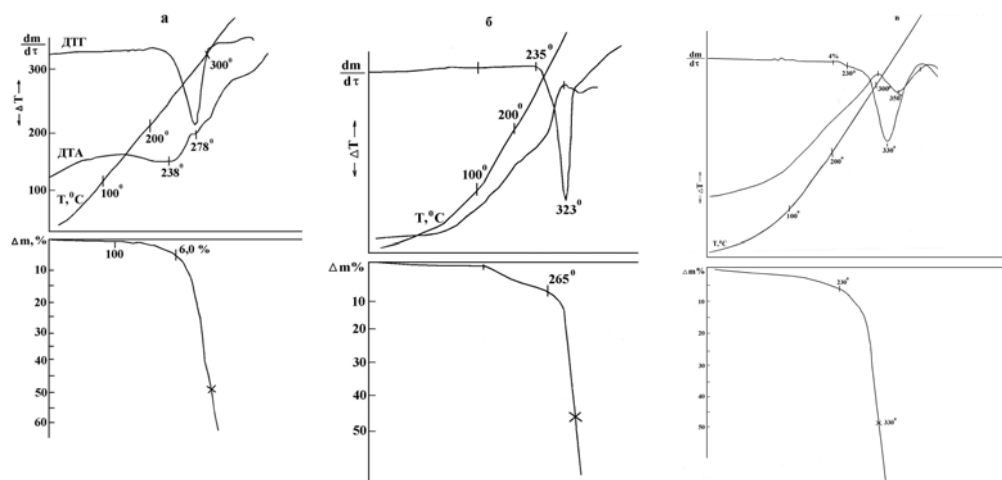


Рис. 3. Термостабильность АХГ и его сополимеров со стиролом: а — гомополимер АХПГ с молекулярной массой ~1800; б — сополимер АХПГ при $n=40$ (ММ ~3500) со стиролом при соотношении 100:70; в — сополимер АХПГ при $n=5$ (ММ ~1800) со стиролом при соотношении 100:70

видно, что температурные характеристики исследованных образцов позволяет проследить определенные зависимости между термостабильностью и химическим строением. Сравнивая данные по термоокислительной деструкции олигомеров, можно заключить, что на температуру начала деструкции оказывает влияние не только введение в боковое ответвление хлора, но и длина алифатической цепочки, содержащей в структуре боковую CH_2Cl группы. Наиболее высоким показателем по термостабильности отличается олигомер с молекулярной массой 700. При увеличении молекулярной массы наблюдается планомерное снижение температуры начала деструкции. При рассмотрении термоокислительной деструкции указанных олигомеров обращает на себя форма кривых ДТА, по которым достаточно четко прослеживается связь тепловых эффектов как с изменением длины боковых цепей, так и содержанием в них атомов хлора. Так, увеличение длины олигомерного блока приводит к увеличению интенсивности и площади пика, ответственного за экзотермические процессы, протекающие при окислении в диапазоне температур $390\text{--}480^\circ\text{C}$. Интерес представляет и то, что с увеличением длины боковых ответвлений повышается температура перехода на S — образной кривой ТГА в нижней ее части, т.е. при процессах графитизации и деструкции. При сравнении ДТА и ТГА олигомеров ряда АПГ и АХПГ можно заметить, что несмотря на смещение области деструкции в сторону более высоких температур ($350\text{--}390$) в последних начало окислительных процессов и деструкции наблюдается при значительно низких температурах ($110\text{--}145^\circ\text{C}$). Это, по-видимому, связано с частичным отщеплением хлора. Введение в состав АХПГ фрагментов стирола путем сополимеризации приводит к несколько отличной картине деструктивных и термоокислительных процессов. Обращает на себя внимание некоторое повышение термостабильности сополимеров

со стиролом по сравнению с исходными олигомерами, хотя и не в такой степени, как для олигомеров и сополимеров ряда моноакрилатолигопропиленгликолей и их сополимеров. Очевидно, это связано с тем, что введение в цепь стирольных фрагментов повышает жесткость цепи макромолекулы сополимера, которая в свою очередь обеспечивает более высокую стабильность [8].

Значения энергии активации распада макромолекулы олигомера, рассчитанные по методу Фримена-Кэррола, приведены на рис. 4,а,б. Как видно из приведенных данных, значение энергии активации термоокислительной деструкции олигомеров находятся в интервале от 38,3 до 46,0 кДж/моль. Введение ароматических ядер в структуру макромолекул олигомера (сополимеры со стиролом) приводит к повышению их термоокислительной стабильности. При исследовании стиролсодержащих производных моноакрилатолигопропилен-гликолей было установлено, что на кривых ДТА (рис. 1–3) качественная картина, характерная для окисления соответствующих олигомеров, полностью сохраняется, с той лишь разницей, что температуры окисления смещаются в область более резко (с $195\text{--}210^\circ\text{C}$ до $278\text{--}325^\circ\text{C}$). Из данных ТГА также видно, что введение даже небольших количеств стирола приводит к значительному смещению температуры деструкции, а глубина деструкции (потеря 50 мас.%) достигается при более высоких температурах $350\text{--}375^\circ\text{C}$, т.е. увеличение содержания стирола в сополимерах приводит к повышению их термостабильности.

Учитывая, что термическая деструкция характеризуется, прежде всего, разрывом наиболее слабой связи, представляло интерес связать структурные особенности исследуемых веществ с энергиями диссоциации химических связей. В качестве показателя, характеризующего термическую устойчивость, выбрана температура, при которой наблюдаются максимальные значения скоростей по-

тери массы на кривой ДГА. Расчет производили по формуле:

$$T_{\max} = 5,75E_{\text{дисс.}} + 185, \quad (5)$$

где T_{\max} — температура, при которой происходит максимальная потеря массы, $E_{\text{дисс.}}$ — энергия диссоциации связи [9].

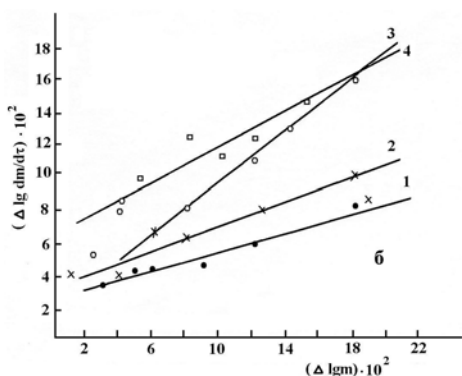
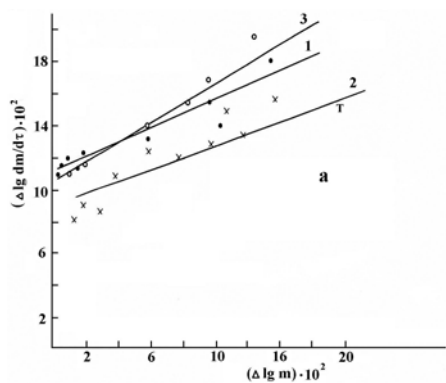


Рис. 4. Кинетика термоокислительной деструкции гомополимера АПГ с различной молекулярной массой:

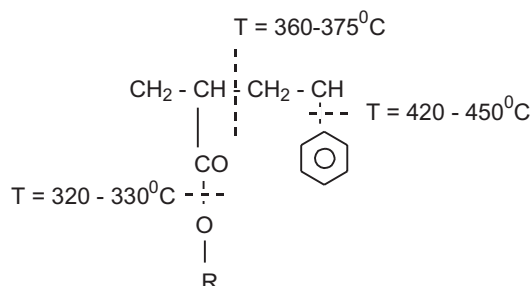
1 — 600; 2 — 1500; 3 — 3000;

4 — деструкция в среде азота — 1500

Параллельно с этим, исходя из теоретических предпосылок для описанных твердофазных реакций [10] был проведен выбор кинетических уравнений, наилучшим образом описывающих экспериментальные кривые по ТГА. Процедура подбора была проведена с помощью ЭВМ. Рас-

считанные таким способом данные по энергии диссоциации связей находились в удовлетворительном соответствии с данными, полученными по формуле (5) (табл. 2).

Полученные данные позволяют сделать вывод о характере распада химических связей по следующей схеме:



Таким образом, исходя из соответствия теоретических и экспериментально найденных значений энергии диссоциации связей различной химической природы, установлена корреляция между микроструктурой исследованных олигомеров и сополимеров с их термическими характеристиками.

Изучалось также поведение сополимеров АПГ и АХПГ со стиролом в низкотемпературной области. Исследование проводилось методом сканирующей калориметрии [7].

На рис. 5 (а, б, в) приведены зависимости $C_p = f(T)$ в широком диапазоне температур ($-120^{\circ}\text{C} + 200^{\circ}\text{C}$) (табл. 3). Как видно из приведенных данных, в области температуры стеклования (T_c) наблюдается резкий скачок теплоемкости. За температуру стеклования принимали значение температуры, соответствующей середине скачка теплоемкости. При этом, в зависимости от длины олигомерного блока T_c изменялась следующим образом: до $n=20$ ($MM < 1800$) наблюдается ее понижение, а при $n > 20$ ($MM > 1800$) — повышение. Этот факт можно объяснить исходя из теории свободного объема. Действительно, по мере увеличения роста боковых ответвлений до $n=20$ не происходит плотная упаковка макроцепей, что приводит к более рыхлой надмолекулярной структуре, и как следствие этого понижается температура стеклования. При значениях $n > 20$ происходит

Таблица 2

Структурный фрагмент	Теоретическое значение E распада ккал/моль	Экспериментальное значение E распада, ккал/моль	
		По формуле (1)	Рассчитанная на ЭВМ
$-\text{CH}_2 - \text{O} -$	75	74,6	73,0
$-\text{CH} - \text{CH}_2 -$ R	72	72,7	69,8
$-\text{CH} -$ C ₆ H ₅	90,0	96,0	92,0

Теплофизические свойства полимеров и сополимеров на основе олигомеров*

Молекулярные массы: АПГ	T_0^r , °C	T_0^{rr} , °C	$T_{н.д.}$, °C	T_{50} , °C	E, кДж/моль
600	180	265	195	318	46,00
1500	180	260	210	300	43,60
3000	180	210	210	290	38,30
Соотношение АПГ:СТ					
100–25	195	275	195	350	191,48
100–50	200	270	200	350	183,94
100–70	210	325	210	375	199,10

Примечание: T_0^r , °C ; T_0^{rr} , °C – температура первичного и вторичного экзотермического пика; * – $T_{н.д.}$, °C – температура начала деструкции; T_{50} , °C – температура потери массы – 50%

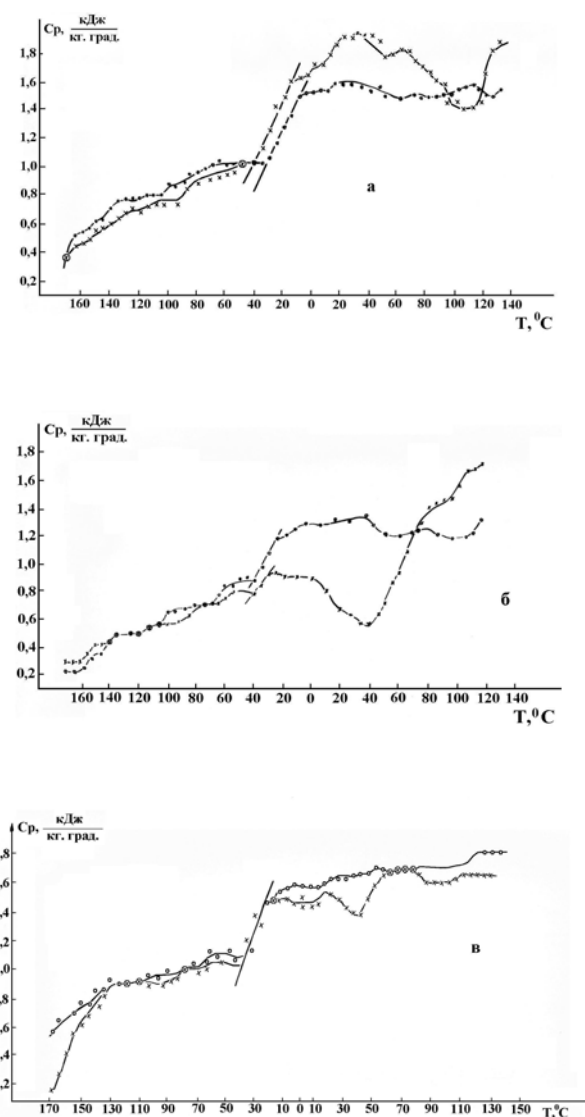


Рис. 5. Зависимость теплоемкости от температуры: а – сополимера АХПГ молекулярной массы 700 (n=5) со стиролом в соотношении 100:70; б – АХПГ молекулярной массы 1800 (n=20) со стиролом в соотношении 100:70; в – АХПГ молекулярной массы 3500 (n=40) со стиролом в соотношении 100:70

ассоциация длинных боковых ответвлений, что приводит к уменьшению свободного объема и соответственному увеличению коэффициента упаковки макромолекул, т.е. приводит к повышению межмолекулярного взаимодействия, которое и ответственно за повышение температуры стеклования.

Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными значениями энергии активации для деструктивного распада макромолекул сополимера (таб. 3). Как видно из данных, полученный ряд значений активации распада макромолекул 183,94; 191,48; 199,10 кДж/моль значительно превосходит аналогичные значения для исходных олигомеров.

Эффект повышения термоокислительной стойкости макромолекул полиэфиров при их модификации стиролом обуславливается увеличением жесткости макроцепи сополимера, что является необходимым критерием для получения термостойких высокомолекулярных соединений.

Показано, что при исследовании процесса деструкции ПСО пропиленоксида и эпихлоргидрина оказывают гидроперекиси (слабые связи), которые довольно быстро образуются в олигомерной цепи при нагреве в условиях контакта олигомеров с воздухом.

Вследствие этого, даже в вакууме термораспад образцов, синтезированных на воздухе, начинается с разложения слабых связей и протекает с измеримой скоростью при сравнительно низких температурах (110°C) до исчезновения перекисных групп, после чего прекращается. Полностью полимер деструктируется при более высоких температурах (>250°C) в результате уже прямого разрыва основной цепи [1–3].

Таким образом, температурные характеристики позволяют уточнить и подтвердить структурные параметры, определенные другими методами, в частности, ИКС и ЯМР, а также оценить взаимосвязь между структурой и свойствами исследованных олигомеров и их сополимеров для прогнозирования их эксплуатационных характеристик в широком диапазоне температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А. Получение ПУ на основе стиролсодержащихся сополимеров // *Вопр. химии и хим. Технологии.* — 2010. — № 4. — С.45-49.
2. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе* / А.А. Берлин, Г.В. Королев, Т.Я. Кефели, Ю.М. Сивергин. — М.: Химия, 1983. — 371 с.
3. Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А. Синтез и использование некоторых свойств отвержденных стиролсодержащих сополимеров // *Вопр. химии и хим. Технологии.* — 2010. — № 4. — С.49-54.
4. Мамедова Э.С., Бабаев М.И., Зейналов Н.А. Синтез и структура ПУ покрытий на основе сополимеров моноакрилатолигооксипропилен-гликолей со стиролом. В кн. «Ароматические и олефиновые углеводороды и синтезы на их основе» // *Сб. научн. Трудов.* — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1992. — 99 с.
5. *Получение и применение ПСО пропиленоксида и эпихлоргидрина* / Мамедова Э.С., Тагиев Р.Б., Бабаев М.И. и др. // *Сборн. ЦНИИТЭНефтехим Мономеры и полупродукты на основе низших олефинов.* — 1989. — С.48-59.
6. *Адгезионные свойства сополимера б-акрилатолигооксипропиленгликолей с непредельными мономерами* / Э.С. Мамедова, Ч.С. Асланов, Р.Б. Тагиев, С.Ч. Мехтиев // *Пластмассы.* — 1984. — С.12-13.
7. *Гадовский Л.М.* Теплофизические способы исследования полимеров. — 1983. — 357 с.
8. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимров», 1988. — 446 с.
9. *Meerwein H., Delfs, Morchel H.* Die polymerization des tetrahydrofurans // *Angew chem.* — 1960. — № 24. — P.927-934.
10. *Браун М., Делимер Д., Гальвей А.* Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 359 с.

Поступила в редакцию 6.10.2011