ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПЕНТАПЛАСТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С. С. Хинькис, Т. В. Крейцер, А. Т. Емельянова, Л. Г. Вать

Ранее было показано [1, 2], что термоокислительная деструкция пентаплаза, полученного как на катализаторе BF₃ (пентапласт I), так и на Al(C₂H₅)₃ (пентапласт II), может быть описана единой схемой и развивается как цепной радикальный процесс с выраженным разветвлением. Однако скорость процесса окисления для пентапласта II ниже, и эффективная энергия активации процесса составляет 33,6 ккал/моль вместо 26,4 ккал/моль, вычисленной для пентапласта I.

В настоящей работе исследована структура пентаплаза в зависимости от способа полимеризации с целью объяснения различий в кинетике процесса окисления.

Экспериментальная часть

Методика окисления пентаплаза описана в [1—3]. Исследовали образцы пентаплаза, полученного в растворе на катализаторе BF₃ (пентапласт I) и на катализаторе Al(C₂H₅)₃ (пентапласт II), а также на триэтилалюминии в боке (пентапласт II-a). В пентапласте I остатки катализатора отсутствуют, а у пентапласта II и II-a зольность составляла соответственно 0,4—0,5 и 0,07—0,12%.

Плотность пленок пентаплаза определяли методом флотации в смеси бромоформа и ксилона. Фракционирование выполняли методом осадительной хроматографии с насадкой из кварцевого песка. Экскирование осуществляли смесью циклогексанона — диэтиленгликоль различного состава при температуре 117° и скорости проколания жидкости 150 мл/час.

ИК-спектры получены на спектрофотометре Н-800 фирмы «Hilger».

Результаты эксперимента и их обсуждение

Величина индукционного периода поглощения кислорода при 150° (рис. 1), а также изменение приведенной вязкости, веса полимера и наполнения карбонильных групп (рис. 2) показывают, что стабильность полимера возрастает в ряду: пентапласт I < II-a < II.

Для объяснения этих различий исследовали влияние остаточной зольности, молекулярно-весового распределения и структурных особенностей пентапластов I, II и II-a на кинетику процесса окисления. Показано [2], что большая стабильность пентапласта II не связана с наличием остатков катализатора. Искусственное введение золь в пентапласт I не привело к повышению его стабильности.

По молекулярно-весовому распределению исследуемые образцы различаются незначительно (рис. 3).

Структуру образцов пентаплаза, полученных в разных условиях полимеризации, изучали с помощью ИК-спектроскопии.
ИК-спектр пентапласта очень сложен, так как в блоке полимера одновременно содержатся аморфные области и кристаллические области двух типов (α и β) [4]. В настоящей работе для отнесения полос в ИК-спектре исследовали образцы полимера с различной предысторией. «Аморфные» полосы поглощения (1310, 1367, 1438 см⁻¹) и «кристаллическая» полоса 1384 см⁻¹ выделены благодаря излучению ИК-спектра расщепля (рис. 4).


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при 150° пентапластам I (1), II-α (2) и II (3)

Рис. 2. Изменение веса полимера (а), приведенной вязкости (б) и интенсивности (K) полосы поглощения 1730 см⁻¹ (в) при 150° для пентапластов I (1), II-α (2) и II (3)

Циклических колебаний С—Н, соответствующих кристаллическим модификациям α и β. Благодаря сопоставлению ИК-спектров пленок, полученных после отжига или закалки, нам удалось отнести полосы поглощения, характерные для α- и β-форм. Полоса 1315 см⁻¹ относится к β-форме, а полосы 1322 и 1462 см⁻¹ соответствуют α-форме (рис. 5). Относительное содержание α и β кристаллических модификаций оценивали по интенсивности полос 1322 и 1315 см⁻¹ и сопоставляли с измерениями плотности тех же образцов (таблица). Оказалось, что оценка кристалличности пентапласта по его плотности затруднена различием в плотности двух кристаллических модификаций. Это обнаруживается, если сравнить плотность образцов с соотношением интенсивности кристаллической и аморфной полос в ИК-спектре (D₁₃₂₂/D₁₄₆₂), которое является мерой кристалличности независимо от конформационного состава кристаллической части.

Сопоставление кристалличности, рассчитанной из плотности (интерполицией известных из литературы значений плотностей кристаллической [5] и аморфной [6] фаз) и из ИК-спектров (в относительных единицах), приведено на рис. 6. Значения кристалличности, рассчитанные из плотности,
для полимера с преобладанием β-формы всегда выше. Соотношение степеней кристалличности, измеренной по плотности и по ИК-спектрам, описывается для двух кристаллических модификаций α и β прямыми 1 и 2 (соответственно). После прогревания при 175° и медленного охлаждения образцов, полученных из раствора в циклогексаноне, т. е. при переходе β-формы в

![Diagram](image1.png)

Рис. 4. ИК-спектр пленки пентапласти, полученный из раствора (1), из расплава при 190° (2) и после медленного охлаждения (3)

![Diagram](image2.png)

Рис. 5

Рис. 6

Поглощение

![Diagram](image3.png)

Рис. 5. ИК-спектр пентапластов I (α) и II (β). Образцы получены из раствора в циклогексаноне (1) и отожжены (2) (K — оптическая плотность)

Рис. 6. Зависимость степени кристалличности, определенной по плотности (А) и по ИК-спектрам (B) пентапласти: 1 — преобладает α-форма,

2 — преобладает β-форма

α-форму (рис. 5), значения кристалличности, рассчитанные из плотности ρ, перемещаются с прямой 2 на прямую 1.

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что β-кристаллическая модификация обладает большей плотностью. Поэтому достоверно оценивать степень кристалличности пентапласти по плотности можно только с учетом относительного содержания α- и β-форм для данного образца.

В настоящее время не установлено, сколько существенные отличия конформации цепи при упаковке в кристаллических модификациях α- и β-форм, а также в аморфной фазе пентапласти. Известно, что при закалке с последующей кристаллизацией образуется β-кристаллическая модификация. Однако, как показали наши опыты, при медленной кристаллизации из раствора ИК-спектр пентапласти также соответствует β-форме. Исследование ИК-спектров и плотности пентапласти сразу после закалки и через

2016
недель выдержки при 20° показывает (таблица), что макромолекулы после закалки находятся в конформации β (с большей плотностью), а последующая кристаллизация изменяет эту плотность незначительно. Таким образом, оказалось, что модификации α и β отличаются не только числом макромолекул в элементарной ячейке [5], но, главным образом, формой макро-

### Плотность пленок пентапласта, полученного разными методами

<table>
<thead>
<tr>
<th>Способ нагревания пленок</th>
<th>Способ охлаждения расплава</th>
<th>( \rho, (\text{г/см}^3) ) пентапласта, полученного в растворе на ( \text{BF}_3 )</th>
<th>в растворе на ( \text{Al(C_2H_5)_3} )</th>
<th>в блоке на ( \text{Al(C_2H_5)_3} )</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Прессование при температуре 175—180°</td>
<td>Закалка при —75°</td>
<td>1,398</td>
<td>1,415</td>
<td>1,411</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Спустя неделю после закалки (при 20°)</td>
<td>1,406</td>
<td>1,417</td>
<td>1,415</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Медленное охлаждение</td>
<td>1,407</td>
<td>1,413</td>
<td>1,412</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Испарение в воздухе, затем в вакууме при 40—50°</td>
<td>1,440</td>
<td>1,442</td>
<td>1,441</td>
</tr>
<tr>
<td>Охлаждение из 2%-ного раствора в циклогексаноне</td>
<td>Прогревание до 175—180°, выдержка 15 мин. с последующей закалкой при —75°</td>
<td>1,429</td>
<td>1,432</td>
<td>1,430</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Спустя неделю после закалки (при 20°)</td>
<td>1,430</td>
<td>1,437</td>
<td>1,433</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Прогревание до 175—180° и медленное охлаждение</td>
<td>1,409</td>
<td>1,412</td>
<td>1,410</td>
</tr>
</tbody>
</table>

молекул, как это предполагали в работе [4]. Именно этот факт, по-видимому, определяет возможность оценки содержания α- и β-форм по ИК-спектрам и по плотности, а полосы поглощения 1315 и 1322 см\(^{-1}\) в ИК-спектре пентапласта являются «конформационными».

Мы предположили, что различия в плотности и в ИК-спектрах образцов пентапластов I, II и II-a с одинаковой предварительной могут характеризовать особенности структуры образцов, связанные с методом полимеризации.

Закаленные образцы пентапласта II по сравнению с пентапластом I характеризуются более высоким содержанием β-формы.

Если считать, что в закаленных образцах как бы фиксируется конформационный состав полимера, характерный для повышенных температур, то полученный результат должен иметь значение в связи с деструкцией.

Относительно высокое содержание в пентапласте II более плотной β-формы, соответствующей спирали с меньшим шагом, может быть связано с низкой разветвленностью полимера, полученного на \( \text{Al(C_2H_5)_3} \).

Это предположение подтверждают рентгенографические исследования* исходных порошков I, II-a и II. Оказалось, что соотношение α- и β-форм в кристаллической фазе для I, II-a и II составляет соответственно 0,56; 0,42 и 0,40.

В закаленных пленках, полученных из раствора пентапласта I, содержится больше α-формы, а для пентапласта II-a содержание α- и β-форм приблизительно одинаково. Эти различия коррелируются со склонностью к термоокислению.

* Авторы признательны М. А. Мартынову за рентгенографический анализ пентапласта.
Таким образом, скорость процесса термоокислительной деструкции, по-видимому, связана с разным конформационным составом пентапластов I, II и II-a, который, в свою очередь, определяется наличием разветвлений при полимеризации в растворителе на катализаторе BF₃.

Этот вывод согласуется с литературными данными о том, что алкильные группы органических эфиров в присутствии фтористого бора активаются [7], т. е. при полимеризации создаются условия для разветвления цепи. Наличие при получении пентапласта I активного растворителя — метиленхлорида, который может служить передатчиком цепи, также должно способствовать разветвлению макромолекул.

При введении ингибиторов в пентапласты I, II и II-a описанные выше различия в скорости окисления обнаруживаются только по окончании индукционного периода. Его абсолютная величина для стабилизированных образцов практически не зависит от метода получения пентапласта (рис. 7). Поэтому термостабилизаторы, эффективно применяемые для пентапласта I [8], могут быть использованы для защиты пентапластов II и II-a.

**Выводы**

1. Термостабильность пентапласта в зависимости от способа его получения повышается в следующем ряду: пентапласт, полученный в растворе на BF₃; в блоке на Al(C₂H₅)₃ и в растворе на Al(C₂H₅)₃. Молекулярно-весовое распределение и остаточная зольность не объясняют наблюдаемых кинетических различий.

2. Термостабильность пентапласта, полученного в разных условиях полимеризации, по-видимому, связана с его конформационным составом, который может зависеть от наличия разветвлений.

Национально-исследовательский институт полимерных пластмасс

Поступила в редакцию 24 VI 1969

**ЛИТЕРАТУРА**

7. A. V. Точечев, С. В. Завгородный, Я. Л. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд-во АН СССР, 1956.
8. C. C. Хинькая, Т. В. Крейцер, Е. Н. Матвеева, Пластины, 1968, № 12, 8.

**THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF PENTAPLAST**

**IN DEPENDENCE OF THE METHOD OF POLYMERIZATION**

**S. S. Khin’kis, T. V. Kreitser, A. T. Emel’yanova, L. G. Bat’**

**Summary**

Thermosensitivity of the pentaplast samples is increased in order: the polymer obtained by solution polymerization with BF₃, the one in mass with Al(C₂H₅)₃, in solution with Al(C₂H₅)₃. As it has been shown by infrared spectroscopy, the thermosensitivity is correlated with conformational composition depended on branching in the chains.