

УДК 541.64:547(538.141+313.4)

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ  
ИЗОБУТИЛЕНА С ПРОИЗВОДНЫМИ СТИРОЛА

*З. А. Садыхоз, Н. А. Нечитайло, Г. П. Афанасова*

Для получения высоковязких смазочных масел в производстве обычно применяются загустители, в частности, такие полимеры, как полизобутилен, полиметилметакрилат, полиметилакрилат и поливиниловый эфир. Однако эти полимеры при эксплуатации под влиянием термических и механических воздействий подвергаются деструкции, в результате чего загущенные ими масла становятся менее вязкими.

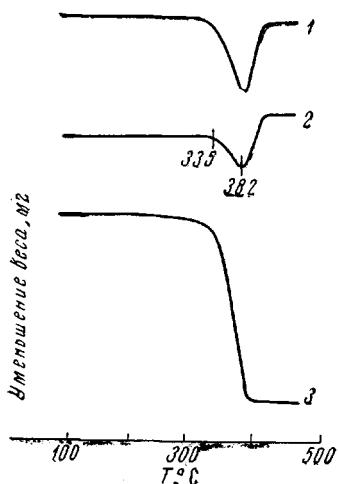


Рис. 1. Кривые ДТГ (1), ДТА (2) и ТГ (3) сополимера изобутилена с *n*-фторстиролом (нагревание в аргоне)

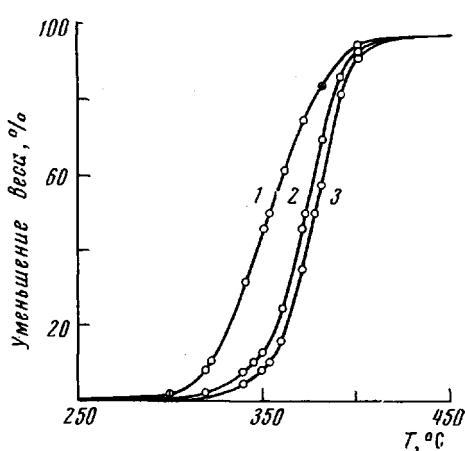


Рис. 2. Кривые зависимости уменьшения веса от температуры (нагревание в аргоне) для сополимера изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом (1); полизобутилена (2) и сополимеров изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-фторстиролами (3)

С целью увеличения стабильности полизобутилена, как загустителя смазочных масел, были синтезированы сополимеры изобутилена с парагалоидзамещенными стирола и  $\alpha$ -метилстирола [1, 2].

Работа посвящена изучению термической деструкции полизобутилена и его сополимеров с парагалоидзамещенными стирола и  $\alpha$ -метилстиролом.

Термодеструкцию изучали на фоторегистрирующем дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдек (Венгрия). Навески при записи составляли 0,10—0,15 г. В качестве эталона применяли прокаленную окись алюминия. Скорость нагревания 3 град/мин. Дериватограммы полимеров записывали при нагревании в токе аргона и в атмосфере кислорода воздуха.

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые термогравиметрического (ДТГ) и термического анализа (ДТА), а также термогравиметрическая кривая (ТГ), показывающая изменение веса образца сополимера изобутилена с *n*-фторстиролом при его нагревании в атмосфере аргона. На кривой ДТА сополимера изобутилена с *n*-фторстиролом (соотношение мономеров 70 : 30) наблюдается один эндотермический пик (335–382°), соответствующий термической деструкции полимера. Выше 340° на кривых ТГ и ДТГ наблюдается резкое увеличение скорости потери веса образца, причем при 400° сополимер практически распадается на 100%. У сополимеров изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и  $\alpha$ -метилстиролами эндотермические эффекты разложения находятся в пределах 320–380, 335–380 и 295–348° соответственно. Термическое разложение полизобутилена осуществляется в интервале 320–380°.

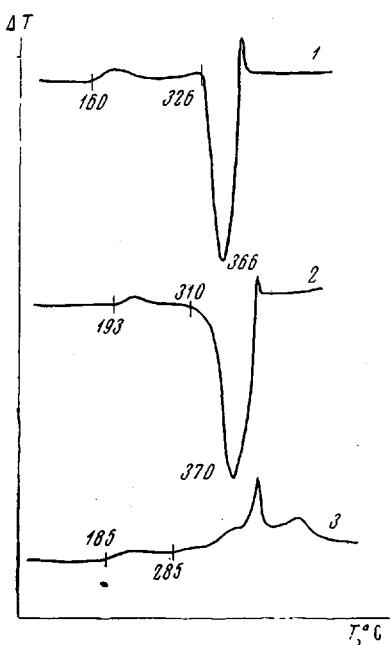


Рис. 3. Кривые ДТА (нагревание на воздухе) полизобутилена (1); сополимеров изобутилена с *n*-фтор- (2) и с *n*-бромстиролами (3)

вой ДТА полизобутилена наблюдается небольшой экзотермический эффект при 160°, который следует отнести к взаимодействию полимера с кислородом воздуха. При 326° наблюдается большой эндотермический эффект, связанный с глубокой деструкцией полизобутилена. Он переходит в экзотермический пик, отвечающий горению продуктов реакции. Аналогичный характер имеют кривые ДТА сополимеров изобутилена с *n*-фтор-, *n*-хлор- и  $\alpha$ -метилстиролом. Резко отличается кривая ДТА сополимера изобутилена с *n*-бромстиролом, на которой эндотермический эффект деструкции перекрывается экзотермической реакцией взаимодействия летучих продуктов распада сополимера, содержащих бром, с кислородом воздуха. Температура начала экзотермической реакции зависит от содержания *n*-бромстирола в сополимере и понижается при его увеличении. На рис. 4 даны кривые изменения веса полизобутилена и сополимеров в зависимости от температуры при нагревании на воздухе. Кривые разложения сополимеров изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-фторстиролами сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с кривой для полизобутилена. Наименьшую устойчивость имеет сополимер изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом.

Из данных термогравиметрического анализа (нагревание в аргоне) были рассчитаны значения энергии активации процессов разложения полизобутилена и его сополимеров. Для расчетов были применены методы Пилояна [3] и Райха [4, 5]. Наименьшее значение энергии активации

На рис. 2 приведены кривые зависимости уменьшения веса сополимеров изобутилена с производными стирола в зависимости от температуры. Видно, что наименее термически устойчивым является сополимер изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом. Практически одинакова термическая устойчивость сополимеров изобутилена с *n*-галоидстиролами. Одна кривая 3 описывает изменение веса всех этих сополимеров при их нагревании. Эти сополимеры термически несколько устойчивее, чем полизобутилен (кривая 2).

На рис. 3 приведены кривые ДТА полизобутилена и сополимеров изобутилена с производными стирола (соотношение мономеров 70 : 30), полученные при их нагревании на воздухе. На кри-

разложения имеет сополимер изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом (47 ккал/моль) и наибольшее — сополимеры изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-фторстиролами, равные 57,0; 58,0 и 59,0 ккал/моль соответственно. Последние два значения превышают энергию активации разложения полизобутилена, среднее значение которой по нашим данным составило 52 ккал/моль. В литературе для энергии активации процесса разложения полизобутилена приведены значения 49 и 52,0 ккал/моль [6, 7].

Интересно отметить, что по кривой изменения веса в зависимости от температуры (нагревание в аргоне, рис. 2) мы не смогли дифференциро-

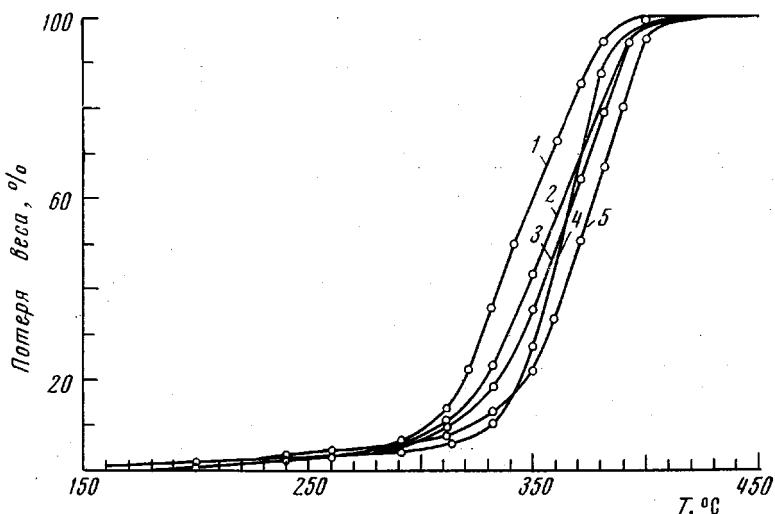


Рис. 4. Кривые ТГ (нагревание на воздухе) сополимера изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом (1); полизобутилена (2) и сополимеров изобутилена с *n*-хлор- (3); *n*-бром- (4) и с *n*-фторстиролами (5)

вать термическую устойчивость сополимеров изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-фторстиролами. Хотя значения энергии активации разложения сополимеров изобутилена с галоидзамещенными стиролами очень близки, все же имеется заметная тенденция к ее повышению в ряду сополимеров изобутилена с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-фторстиролами. Из литературы известно, что введение атомов фтора в полимеры приводит к повышению их термической устойчивости; в то же время имеется мало данных о влиянии брома на термические свойства полимеров. Наши результаты показывают, что введение атомов брома, так же как и фтора в макромолекулы полимеров повышает их термическую устойчивость.

Меньшая устойчивость сополимера  $\alpha$ -метилстирола с изобутиленом объясняется присутствием четвертичного атома углерода в молекуле  $\alpha$ -метилстирола, причем метильная группа в  $\alpha$ -положении по отношению к фенильному ядру ослабляет смежную связь С—С.

### Выводы

Изучена термическая стабильность сополимеров изобутилена с производными стирола, которая уменьшается в ряду: сополимер изобутилена с *n*-фторстиролом > с *n*-бромстиролом > с *n*-хлорстиролом > полизобутилен > сополимер изобутилена с  $\alpha$ -метилстиролом. Из данных термогравиметрического анализа сополимеров в атмосфере аргона рассчитаны значения энергий активации процесса разложения.

Азербайджанский государственный  
университет им. С. М. Кирова  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Кулиев, З. А. Садыхов, А. М. Левшина, Азерб. химич. ж., 1961, № 3, 17.
2. А. М. Кулиев, З. А. Садыхов, А. М. Левшина, Азерб. нефт. хоз-во, 1962, № 3, 33.
3. Г. О. Пилоян, Введение в теорию термического анализа, изд-во «Наука», 1964.
4. L. Reich, J. Polymer Sci., B4, 423, 1966.
5. L. Reich, Makromolek. Chem., 105, 223, 1967.
6. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967, стр. 319.
7. В. Б. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 241.

---

## THERMAL STABILITY OF COPOLYMERS OF ISOBUTYLENE WITH STYRENE DERIVATIVES

Z. A. Sadykhov, N. A. Nechitailo, G. P. Afanasova

### Summary

The thermal stability of polyisobutylene and its copolymers (CPL) with *para*-halostyrenes and  $\alpha$ -methylstyrene has been studied by the thermogravimetric method. The polymers were heated in argon current and in air. The thermal stability decreases in the sequence: CPL of isobutylene with *p*-fluorostyrene (I) > with *p*-bromostyrene (II) > with *p*-chlorostyrene (III) > polyisobutylene > CPL with  $\alpha$ -methylstyrene (IV). From the data of the thermogravimetric analysis of copolymers in argon atmosphere the activation energies of their degradation have been calculated. For polyisobutylene it is equal to 52.0, for IV — 47.0, for III — 57.0, for II — 58.0, for I — 59.0 Kcal / mole.