

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541.64:547.313

## СТРОЕНИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ 3-МЕТИЛБУТЕНА-1 И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

*Ю. Я. Гольдфарб, Н. А. Нечитайло, Ю. В. Киссин,  
Ю. В. Новодержкин, М. А. Дзюбина*

Исследование сополимера 3-метилбутена-1 (МБ) и винилциклогексана (ВЦГ) методами ИК-спектроскопии, ДТА и рентгеноструктурного анализа позволило установить, что сополимеры МБ и ВЦГ имеют статистическое строение. На основании данных ДТА установлены температурные интервалы разложения сополимеров с разным содержанием звеньев МБ и ВЦГ при нагревании в аргоне, на воздухе и в присутствии некоторых стабилизаторов.

Изотактические гомополимеры 3-метилбутена-1 (МБ) и винилциклогексана (ВЦГ) представляют собой высококристаллические полимеры с температурами плавления 300 и 380° соответственно, что чрезвычайно затрудняет их переработку. Со структурно-химической точки зрения оба мономера МБ и ВЦГ весьма близки — они имеют разветвления рядом с двойной связью. Именно это обстоятельство, по-видимому, объясняет их сравнительно низкую реакционную способность в процессах полимеризации [1].

Можно было ожидать, что сополимеры МБ и ВЦГ будут обладать высокой термостойкостью и перерабатываться легче, чем ПМБ и ПВЦГ.

В данной работе различными физическими методами исследована структура сополимеров МБ и ВЦГ с содержанием ВЦГ 16, 50, 73 и 95%, а также приведены данные по поведению этих сополимеров в процессах термической и термоокислительной деструкции. Эти данные приведены в сопоставлении с аналогичными результатами для сополимеров 4-метилпентена-1 (МП) и ВЦГ, структура которых была описана нами ранее [2].

ИК-спектры сополимеров и гомополимеров МБ и ВЦГ записывали на спектрофотометре UR-10 (образцы для съемки были получены методом горячего прессования).

Составы сополимеров определяли ИК-спектроскопическим методом по соотношению интенсивности полосы 1385 см<sup>-1</sup> (одна из компонент дуплета симметричных деформационных колебаний CH<sub>3</sub> в звеньях МБ) и 892 см<sup>-1</sup> (полоса колебаний циклогексанового кольца [2]). Поскольку звенья ВЦГ также слабо поглощают при 1385 см<sup>-1</sup>, выражения для оптических плотностей полос имеют вид

$$D_{1385} = [K_{1385}^{\text{МБ}} c_{\text{МБ}} + K_{1385}^{\text{ВЦГ}} (1 - c_{\text{МБ}})]l \quad (1)$$

$$D_{892} = K_{892}^{\text{ВЦГ}} (1 - c_{\text{МБ}})l, \quad (2)$$

где  $K$  — коэффициенты поглощения соответствующих полос,  $l$  — толщина пленки,  $c_{\text{МБ}}$  — мольная доля МБ в сополимере.

Калибровочная кривая для измерения составов сополимеров имеет вид

$$D_{1385}/D_{892} = K_{1385}^{\text{ВЦГ}}/K_{892}^{\text{ВЦГ}} + (K_{1385}^{\text{МБ}}/K_{892}^{\text{ВЦГ}})c_{\text{МБ}}/(1 - c_{\text{МБ}}),$$

где  $K_{1385}^{\text{ВЦГ}}/K_{892}^{\text{ВЦГ}} = 0,2$  (из спектра ПВЦГ),  $K_{1385}^{\text{МБ}}/K_{892}^{\text{ВЦГ}} = 2,0$

(рассчитано из величин коэффициентов поглощения соответствующих полос в спектрах гомополимеров). Эта калибровочная кривая проверена по спектрам смесей гомополимеров.

Рентгенограммы сополимеров и гомополимеров МБ и ВЦГ (порошков, полученных в ходе сополимеризации) записывали на приборе УРС-50М; кривые ДТА – на дивергографе системы Паулик – Паулик – Эрден. В качестве эталона применяли прокаленную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Скорость нагревания 3  $\text{град}/\text{мин}$ , навески образцов 0,150 г.

**Структура сополимеров МБ и ВЦГ.** Константы сополимеризации МБ ( $r_1$ ) и ВЦГ ( $r_2$ ), рассчитанные методом Файнемана – Росса [3], равны 1,02 и 0,98 соответственно. Близость величин  $r_1$  и  $r_2$  к единице свидетельствует о практически одинаковой реакционноспособности этих двух мономеров, что, как указывалось выше, объясняется их структурным сходством. Судя по величине произведения  $r_1r_2$ , совместная полимеризация МБ и ВЦГ протекает с образованием статистически построенных сополимеров.

Переход от гомополимеров МБ и ВЦГ к их сополимерам может быть прослежен по изменению ряда их физических характеристик.

Как известно, в ИК-спектрах сополимеров олефинов, как правило, наибольшей чувствительностью к распределению мономерных звеньев обладают те полосы, которые в спектрах гомополимеров чувствительны к их стереорегулярности [1]. В спектре ПМБ одной из наиболее чувствительных к стереорегулярности является полоса  $778 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям крупных изотактических блоков. При введении в сополимер уже  $\sim 10\%$  звеньев ВЦГ относительная интенсивность этой полосы уменьшается в  $\sim 2$  раза («индекс изотактичности», звеньев МБ в этом сополимере равен 48% [4]), а в спектрах сополимеров, содержащих  $>20\%$  звеньев ВЦГ, полоса  $778 \text{ см}^{-1}$  полностью исчезает. Такое поведение полос регулярности в спектрах сополимеров характерно для статистически построенных сополимеров.

Сравнение ИК-спектров сополимеров МБ и ВЦГ различного состава позволило обнаружить еще одну полосу, чувствительную к распределению звеньев МБ – полосу  $1118 \text{ см}^{-1}$ . Оптическая плотность этой полосы определяется выражением

$$D_{1118} = K_{1118}^{\text{MB}} c_{\text{MB}} \chi_{n+1} l, \quad (3)$$

где  $\chi_{n+1}$  – доля звеньев МБ в сумме блоков размером более  $n$  звеньев.

Комбинируя выражения (1) – (3), получим следующее выражение для относительной интенсивности полосы  $1118 \text{ см}^{-1}$ , нормированной к общему содержанию звеньев МБ в сополимере

$$\frac{D_{1118}}{(D_{1385} - 0,2D_{892})} : \frac{K_{1118}^{\text{MB}}}{K_{1385}^{\text{MB}}} = \chi_{n+1}$$

Величина  $K_{1118}^{\text{MB}}/K_{1385}^{\text{MB}}$ , измеренная в спектрах ПМБ, равна 0,22. На рис. 1 приведена зависимость величины  $[D_{1118}/(D_{1385} - 0,2D_{892})]/0,22(A)$  и расчетные зависимости  $\chi_{n+1}$  от состава сополимера, исходя из значений  $r_1r_2=1$ , приведенных в работе [1]. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных видно, что для полосы  $1118 \text{ см}^{-1}$   $n \approx 6-7$ .

В работе [2] было показано, что распределение звеньев ВЦГ в его сополимерах может быть оценено по соотношению интенсивностей компонент дублета  $892-884 \text{ см}^{-1}$ , характеризующего колебания циклогексанового кольца. В спектре ПВЦГ интенсивность полосы  $892 \text{ см}^{-1}$  выше, чем полосы  $884 \text{ см}^{-1}$ , а в спектрах сополимеров – картина обратная.

Аналогичное явление наблюдается и в спектрах сополимеров МБ и ВЦГ: в спектре ПВЦГ  $D_{892}/D_{884} \sim 1,2$ , при содержании МБ 84%  $\sim 1,0$  и при 90%  $\sim 0,6$ .

На рис. 2 приведены дифрактограммы порошков ПМБ, ПВЦГ и сополимеров МБ – ВЦГ. При гомополимеризации МБ образуется высококристаллический продукт. В то же время при гомополимеризации ВЦГ образуется малокристаллический полимер в связи с тем, что температура стеклования ПВЦГ выше, чем температура полимеризации [5]. Из рис. 2 видно, что введение  $\sim 16\%$  ВЦГ в сополимер сопровождается практической полной аморфизацией продукта, что согласуется с представлением о статистической структуре сополимеров МБ и ВЦГ. Наблюдавшийся на рентгенограммах сополимеров широкий рефлекс в области  $2\theta=8-10^\circ$ , по-видимому, от-

Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности полосы  $1118 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах сополимеров МБ – ВЦГ от состава сополимера (см. текст); точки – экспериментальные данные; зависимость  $\kappa_6$  и  $\kappa_7$  – теоретические кривые

Рис. 2. Дифрактограммы ПМБ (1), ПВЦГ (5), сополимеров МБ и ВЦГ с содержанием ВЦГ 16 (2), 73 (3) и 95% (4)

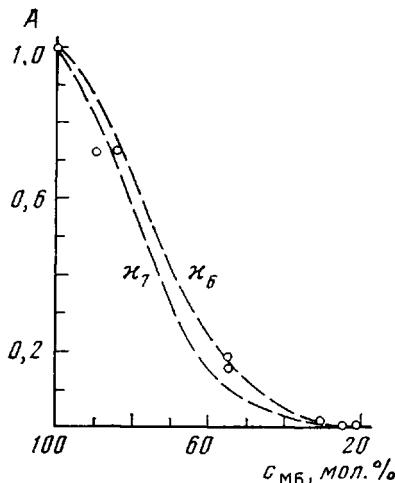


Рис. 1

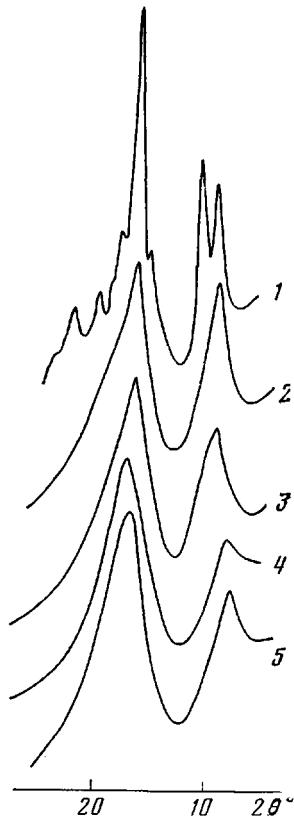


Рис. 2

носится к отражениям от плоскостей, параллельных осям полимерных цепей (в дифрактограмме ПМБ ему отвечает рефлекс с  $2\theta=10,4^\circ$ , соответствующий отражению от плоскости (100) \*). По мере увеличения содержания ВЦГ в сополимерах этот пик смещается в сторону меньших углов (для ПВЦГ  $2\theta=8,3^\circ$ ) вследствие возрастания межцепочных расстояний при замещении звеньев МБ на более объемные звенья ВЦГ.

На рис. 3 приведены кривые ДТА для ПМБ, ПВЦГ и сополимеров МБ и ВЦГ, полученные при нагревании образцов в атмосфере аргона.

Пик плавления ПМБ расположен при  $300^\circ$ . Введение  $\sim 16\%$  ВЦГ в полимер приводит к снижению точки плавления до  $\sim 275^\circ$ , к резкому снижению площади под пиком плавления и к его расширению, а в случае сополимера, содержащего  $\sim 50\%$  ВЦГ, пик плавления практически отсутствует. Все эти изменения согласуются с выводами теории Флори для плавления дефектных кристаллических полимеров и сополимеров [7], в соответствии с которой в случае сополимеров с  $r_1r_2=1$  зависимость температуры плавле-

\* Отнесение рефлекса основано на данных работы [6].

ния от содержания данного компонента описывается выражением

$$1/T_{\text{пл}}^{\text{соп}} - 1/T_{\text{пл}}^{\text{гомопол}} = -(R/\Delta H_u) \ln c_m, \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\Delta H_u$  — теплота плавления гомополимера в расчете на мономерное звено,  $c_m$  — доля звеньев данного мономера в сополимере.

При дальнейшем повышении содержания ВЦГ в сополимере на кривых ДТА начинает появляться слабый пик плавления кристаллических блоков ВЦГ: при 73% ВЦГ  $\sim 290^\circ$ , 95%  $\sim 340^\circ$  (для ПВЦГ  $T_{\text{пл}}=375-380^\circ$  [5]). Из данных рис. 2 и 3 видно, что кристалличность блоков ВЦГ в сополиме-

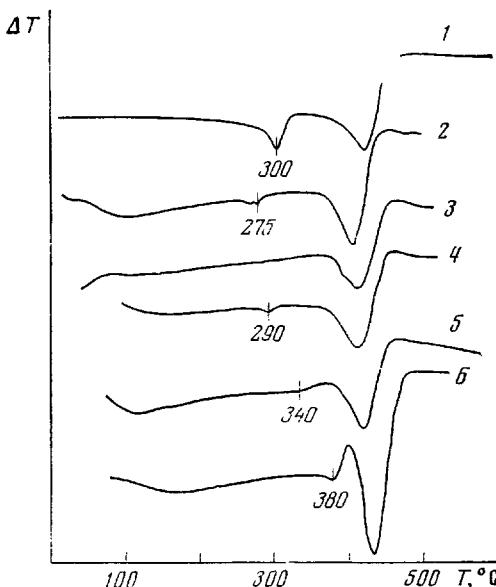


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ДТА ПМБ (1), ПВЦГ (6), сополимеров МБ и ВЦГ с содержанием ВЦГ 16 (2), 50 (3), 73 (4) и 95% (5)

Рис. 4. Кривые зависимости потери веса полимеров от температуры при нагревании их в аргоне: 1—5 — сополимеры МБ и ВЦГ (содержание ВЦГ 16, 50, 73 и 95 мол. % соответственно); 4 — ПМБ; 6 — ПВЦГ

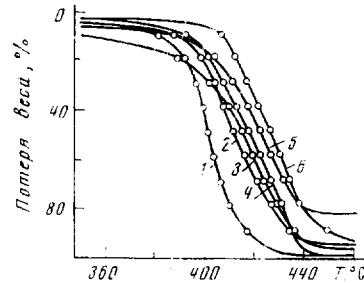


Рис. 4

рах, как и кристалличность самого ПВЦГ, непосредственно после полимеризации весьма низка, однако понижение температуры плавления блоков ВЦГ по мере уменьшения их содержания может быть прослежено на кривых ДТА, что также согласуется с выводами теории Флори для статистически построенных сополимеров. Мольные теплоты плавления ПМБ и ПВЦГ, которые можно оценить из данных по  $T_{\text{пл}}$  с помощью формулы (4), составляют  $\sim 4400$  и  $3300$  ккал/моль.

Таким образом, совокупность данных, полученных методами ИК-спектроскопии, рентгенографических данных и ДТА, позволяет сделать заключение, что сополимеры МБ и ВЦГ имеют статистическое строение, что подтверждается и величиной  $r_1 r_2$  для этой пары мономеров.

**Термическая деструкция ПМБ и сополимеров МБ—ВЦГ.** По данным дегидратограмм (кривые ДТГ) для ПМБ и сополимеров МБ с ВЦГ были определены температурные интервалы разложения при нагревании в аргоне. Термическая деструкция ПМБ происходит в пределах  $360-450^\circ$  (рис. 3). На основе методик [8, 9] было рассчитано среднее значение энергии активации  $E_a$  термической деструкции ПМБ; оно составляет 50 ккал/моль ( $360-400^\circ$ ). Ранее в работах [10, 11] была изучена термическая деструкция ПВЦГ и поли-4-метилпентена-1 (ПМП). ПВЦГ разлагается в интервале температур  $390-460^\circ$ , ПМП —  $350-420^\circ$ ;  $E_a$  процессов разложения равны 56,5 и 54 ккал/моль соответственно.

Данные по термической деструкции сополимеров МБ—ВЦГ приведены на рис. 3 и 4. Термическая устойчивость сополимеров МБ—ВЦГ, содержащих 16, 50 и 73% звеньев ВЦГ (кривые 1—3 на рис. 4), ниже,

чем гомополимеров (кривые 4, 6). Термическая стабильность сополимера, содержащего 95% ВЦГ,— промежуточная между термической стабильностью ПМБ и ПВЦГ.

Можно представить себе две причины понижения термической стабильности сополимеров по сравнению с гомополимерами. Вероятно, введение в гомополимер чужеродных звеньев, даже весьма стабильных (ВЦГ), может несколько понизить энергию связей в соседних с ними звеньях и тем самым облегчить протекание процессов деструкции. Кроме

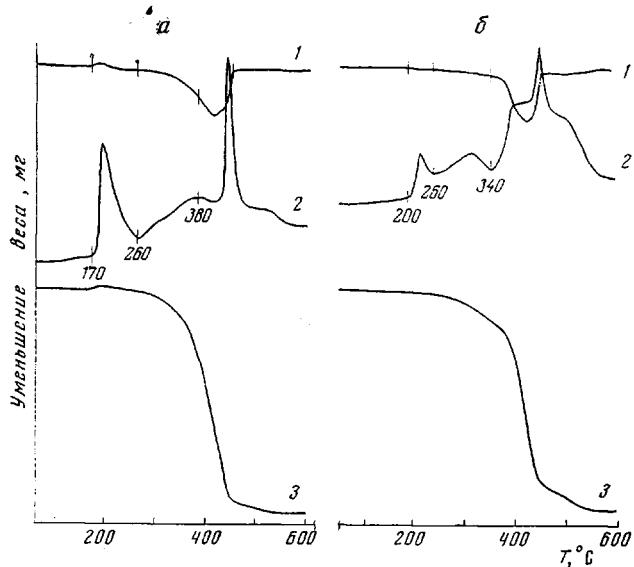


Рис. 5. Кривые ДТГ (1), ДТА (2) и ТГ (3) ПМБ (а) и сополимера МБ—ВЦГ (б) (50% ВЦГ) при нагревании на воздухе

того, введение чужеродных звеньев должно привести к нарушениям ближнего порядка в расплавах полимеров, что также облегчает процессы разложения цепей.

**Термоокислительная деструкция сополимеров МБ—ВЦГ.** При нагревании ПМБ и сополимеров МБ с ВЦГ на воздухе были записаны дериватограммы. В качестве примера на рис. 5 приведены дериватограммы ПМБ и сополимера МБ—ВЦГ, содержащего 50% ВЦГ. По кривым ДТГ и ДТА можно выделить основные стадии разложения ПМБ и сополимера МБ—ВЦГ: для ПМБ первая стадия 170–260°, вторая 260–380° и третья – 380–450°; для сополимера 200–260, 260–340 и 340–440° соответственно. Первая стадия соответствует термоокислительной деструкции исходных полимерных углеводородов, протекающей через образование и последующий распад гидроперекисей, и сопровождается разрывами полимерных цепей и накоплением в полимере кислородсодержащих групп. Поскольку выделяющиеся на этой стадии при деструкции полиолефинов газообразные продукты деструкции (вода, альдегиды, кетоны) содержат сравнительно мало атомов углерода, а в полимере появляются карбонильные и карбоксильные группировки, в целом вес продукта при этом не уменьшается (а на начальных стадиях окисления даже немногого возрастает (рис. 5)). Для ПМБ по величине площади пика была рассчитана теплота реакции, равная 350 кал/г.

Поскольку звенья МБ, и звенья ВЦГ имеют по два вицинальных третичных атома водорода, скорости процессов окислительной деструкции сополимеров мало зависят от их состава: в диапазоне содержания ВЦГ 16–95% температура начала окисления практически не меняется (200–205°).

На второй стадии разложения у ПМБ и сополимера МБ–ВЦГ происходит интенсивное выделение летучих продуктов высокого молекулярного веса и образуются полисопряженные системы. Третья стадия термоокислительной деструкции характеризуется интенсивными реакциями выгорания кислородсодержащих карбонизованных продуктов и завершается практически полным переходом полимерного остатка в газообразные продукты.

В сополимерах МП и ВЦГ каждое мономерное звено также содержит по два третичных атома водорода, и процессы термоокислительной деструкции этих продуктов также практически не зависят от их состава: окисление начинается при 190° [11].

Развитие термоокислительной деструкции исследуемых продуктов может быть замедлено при введении антиоксидантов. Так, если для нестабилизированного ПМБ температура начала окисления составляет 170°, то введение 1% 2,6-дитрет.бутил-4-этилолеатофенола (ирганокс 1076) повышает ее до 210°; фенил- $\beta$ -нафтиламина — до 255°, а 2,2-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутилфенола (антиоксидант 2246) или дифенил-*n*-фенилендиамина — до 265° (при скорости нагревания образца 3 град/мин).

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. V. Kissin, *Advances Polymer Sci.*, **15**, 82, 1974.
2. Хо Уилем, Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A14**, 2229, 1972.
3. M. Fineman, S. O. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 269, 1950.
4. Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Ю. В. Новодержкин, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **B18**, 167, 1976.
5. В. И. Клейнер, Диссертация, 1969.
6. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Rend. Accad. Nazl. Lincei*, seric VIII, **19**, 404, 1955.
7. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848, 1955.
8. Z. Reich, *Makromolek. Chem.*, **105**, 233, 1967.
9. Г. О. Пикаян, Введение в теорию термического анализа, «Мир», 1968, стр. 148.
10. В. И. Клейнер, Н. А. Нечитайло, Л. Л. Стоцкая, Пласт. массы, 1971, № 11, 48.
11. Хо Уилем, Н. А. Нечитайло, Ю. Я. Гольдфарб, Г. П. Афанасова, Б. А. Кренцель, Пласт. массы, 1972, № 3, 57.