

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ
И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галл-Оглы,
Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева

Каучукоподобные фторсополимеры типа Кель-Ф-5500 или Вайтон А структурируются под действием ионизирующих излучений [1—3]. Указанное свойство фторсополимеров для изготовления изделий из них позволяет применять метод радиационной вулканизации.

Известно, что радиационная вулканизация каучукоподобных материалов может быть либо замедлена, либо ускорена путем введения в смеси из полимеров различных добавок [4]. Авторами было установлено, что радиационная вулканизация каучукоподобных фторсополимеров может быть также ускорена или замедлена применением тех или иных добавок. Ускорение радиационной вулканизации фторсополимеров наблюдается в случае облучения их в присутствии окислов кальция или магния.

Настоящее сообщение посвящено исследованию химических превращений, протекающих в сополимере СКФ-32 под действием ионизирующих излучений в присутствии окислов металлов. В качестве источника облучения была использована установка Co^{60} с активностью 21 000 г-экв радия, интенсивность облучения составляла $0,54 \cdot 10^6$ рентген/час. Интегральная доза поглощенной энергии составляла от 3 до $80 \cdot 10^6$ рентген. Пленки фторсополимера, наполненные окислами металлов, подвергали облучению на воздухе при комнатной температуре.

Механические свойства облученного фторсополимера

Наименование окислов металлов	Доза облучения, рентген	Сопротивление разрыву, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Набухание в ацетоне за 1 сутки, %
Окись кальция	$20 \cdot 10^6$	95	450	18	105
	$30 \cdot 10^6$	85	350	12	90
Окись магния	$20 \cdot 10^6$	115	400	15	103
	$30 \cdot 10^6$	96	300	10	85
Без добавок	$20 \cdot 10^6$	40	500	38	300
	$30 \cdot 10^6$	38	450	22	265

Исследование химических изменений, происходящих во фторсополимерах, проводили методом ИК-спектроскопии на спектрометре ИКС-14 в диапазоне длин волн от 4000 до 1300 см^{-1} . Толщина пленок для исследований составляла 100—120 м. Одновременно определяли физико-механические показатели пленок из фторсополимеров, облученных в присутствии окиси кальция и магния и без добавок. В таблице приведены механические показатели облученных пленок из фторсополимера.

Введение окислов металлов в сополимеры приводит к увеличению степени сшивки их при облучении, о чем свидетельствуют полученные зна-

чения предела набухания пленок, а также повышение прочностных свойств облученных пленок. Заметное повышение прочностных свойств пленок из фторсополимеров после облучения наблюдается при введении небольших добавок окиси кальция (рис. 1). При содержании окиси кальция, равном 1 вес.%, необходимая для достижения максимального значения прочности пленок доза облучения уменьшается приблизительно в три раза.

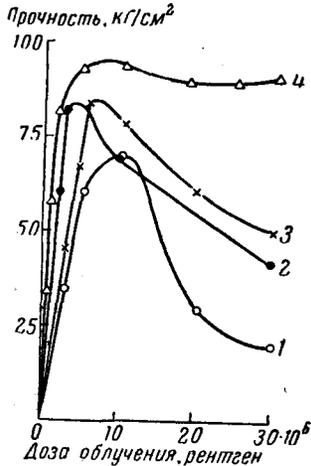


Рис. 1

Рис. 1. Изменение прочности фторсополимера в присутствии различных количеств окиси кальция в процессе облучения:

1 — без CaO; 2 — 1,0 вес. % CaO; 3 — 3,0 вес. % CaO; 4 — 10,0 вес. % CaO

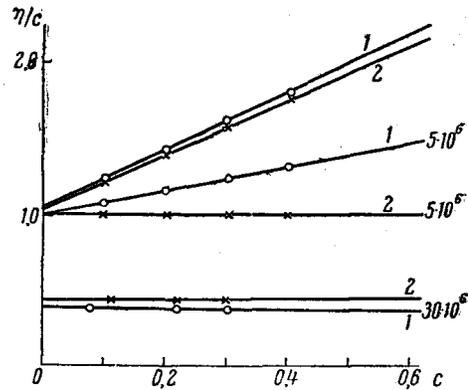


Рис. 2

Рис. 2. Изменение приведенной вязкости раствора фторсополимера, не связанного в процессе облучения:

1 — без CaO; 2 — 10,0 вес. % CaO

С увеличением содержания окиси кальция во фторсополимере наблюдается дальнейшее повышение прочности облученных пленок; при этом оптимальное значение дозы облучения начинает возрастать.

Ранее было установлено, что при облучении каучукоподобных фторсополимеров одновременно протекают два процесса: сшивание молекулярных цепей полимера и их разрыв [5]. Исследования вязкости растворов несшитой части фторсополимера в метилэтилкетоне после облучения его показали, что в присутствии окиси кальция также протекают одновременно со сшиванием процессы деструкции; при этом приведенная вязкость растворимой части облученного с окисью кальция сополимера уменьшается практически также с увеличением дозы облучения, как и для сополимера, облученного без окиси кальция (рис. 2). Однако при облучении фторсополимеров в присутствии окиси кальция низкомолекулярная несшитая фракция сополимера образуется в меньшем количестве (рис. 3).

Поведение низкомолекулярной фракции в спитом полимере может быть сравнено с действием пластификатора, вызывающего обычно пониженные значения прочности. Вероятно этим, во-первых, можно объяснить получение повышенных значений прочности фторсополимеров, облученных в присутствии окиси кальция. Во-вторых, в присутствии окиси кальция при облучении фторсополимеров происходит образование более густой пространственной сетки сшитого сополимера, о чем свидетельствуют полученные значения условно-равновесного модуля (рис. 4), определенные при 150° на динамометре типа Поляни по методике, предложенной Бартевым с сотрудниками [6].

В одной из работ авторами [5] было показано, что при облучении фторсополимера на воздухе образуются двойные связи типа $-\text{CH}=\text{CF}_2$.

—CF = CF₂, —CF = CF— кислородсодержащие группы $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{—C} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ и незначительное количество гидроксильных групп $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ (рис. 5, а).

В спектре фторсополимера, облученного в присутствии 1,0 вес. % окиси кальция, наблюдается полоса поглощения в области 1760 см⁻¹,

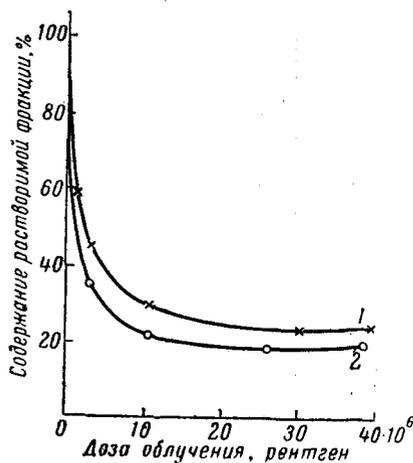


Рис. 3

Рис. 3. Изменение растворимости фторсополимера в процессе облучения:

1 — без CaO; 2 — 10 вес. % CaO

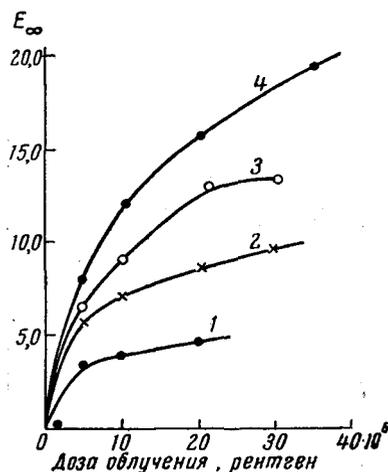


Рис. 4

Рис. 4. Влияние окиси кальция на плотность образования пространственной сетки:

1 — без CaO; 2 — 1 вес. % CaO; 3 — 3 вес. % CaO; 4 — 10 вес. % CaO

интенсивность которой увеличивается с увеличением дозы облучения (рис. 5, б). В этой области в спектрах фторированных углеводородов лежат полосы поглощения, относящиеся к колебаниям групп C = O в альдегидах (1775—1785 см⁻¹) и в кислотах (1770—1785 см⁻¹), а также к колебаниям двойной связи типа >C = CF₂ (1755 см⁻¹) [7, 8]. Следовательно, наличие этой полосы в спектре облученного фторсополимера может свидетельствовать как об окислении сополимера при облучении, так и о появлении двойных связей. Возникновение альдегидных и карбоксильных групп в облученном полимере может происходить только в результате окислительной деструкции цепей полимера.

Интенсивность полосы 1760 см⁻¹ в спектрах облученного сополимера при одной и той же дозе тем меньше, чем больше в нем содержание окиси кальция. При облучении в присутствии окиси магния эта полоса наблюдается с гораздо меньшей интенсивностью (рис. 5, в). Этот факт указывает на то, что процессы окислительной деструкции протекают менее интенсивно в присутствии окислов металлов, что хорошо согласуется с данными, характеризующими количество неспитого сополимера после облучения.

Наличие в спектре широкой полосы поглощения с максимумом 1620 см⁻¹ свидетельствует о появлении во фторсополимере при его облучении в присутствии окиси кальция двойных связей типа —CH = CCl—, причем с повышением дозы облучения наблюдается все большее обогащение сополимера этим типом двойных связей. Довольно большая ширина полосы в этой области указывает на образование сопряженных двойных связей. В спектре фторсополимера, облученного в присутствии окиси магния, полосы в этой области поглощения наблюдаются с большей интенсивностью и максимум их сдвигается в более длинноволновую область, что, по-ви-

димому, связано с образованием в присутствии окиси магния большего количества и с большей длиной цепочек сопряженных двойных связей. Образование сопряженных двойных связей в сополимере при облучении в присутствии окислов металлов свидетельствует о том, что последние способствуют передаче энергии по цепи сополимера в процессе облучения. Это

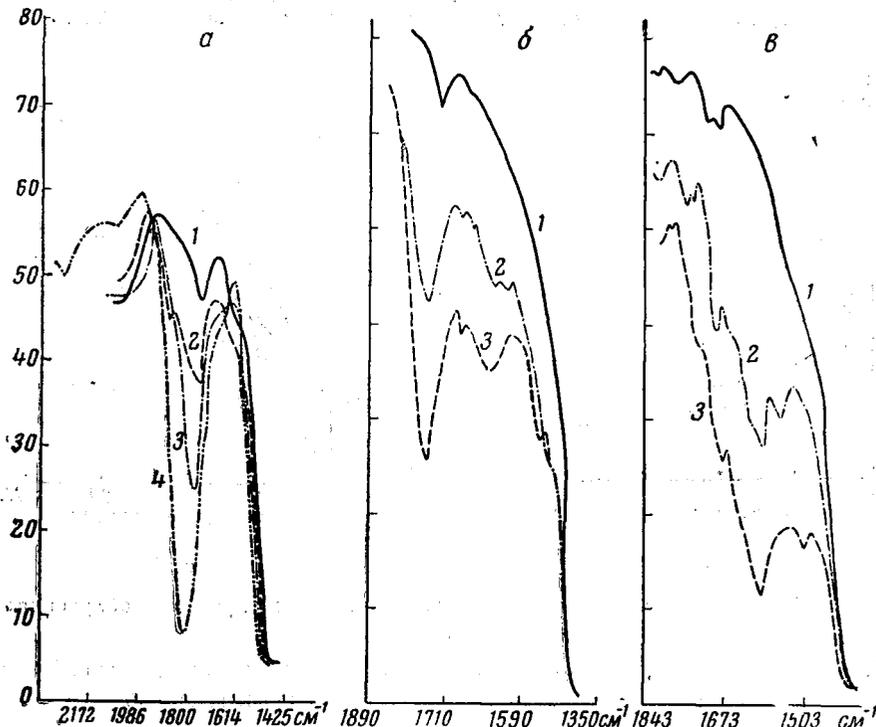


Рис. 5. ИК-спектр фторсополимера СКФ-32 до и после облучения: а — без CaO; б — в присутствии 1 вес. % CaO; в — 3,0 вес. % MgO

а, б: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $10 \cdot 10^6$; 3 — доза облучения $20 \cdot 10^6$; 4 — доза облучения $68 \cdot 10^6$ рентген. в: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $11 \cdot 10^6$; 3 — доза облучения $22 \cdot 10^6$ рентген. По оси ординат (рис. 5, 6, 7, 8) отложено пропускание, %

же подтверждается образованием более густой пространственной сетки в сополимере при облучении в присутствии окислов металлов, что следует из данных определения условно-равновесного модуля (см. рис. 4).

В спектре фторсополимера, облученного в присутствии окиси кальция, появляется также полоса поглощения в области 1450 см^{-1} . Она наблюдается в виде плеча у начинающейся в этой области весьма интенсивной полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям связей C — F. Интенсивность полосы 1450 см^{-1} растет с увеличением количества окиси металла в сополимере, причем в присутствии окиси магния она проявляется менее четко, чем в присутствии окиси кальция. В этой области лежат полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям иона HF_2^- [9]. Следовательно, полосы в области 1450 см^{-1} можно отнести к появлению ионов HF_2^- в сополимере, облученном в присутствии окислов металлов. Интересно в этой связи отметить, что при облучении фторсополимеров в присутствии окислов металлов почти не выделяется газообразных продуктов. Очевидно, HF , HCl , F_2 , Cl_2 и H_2 , образующиеся при облучении сополимера, улавливаются окислами металлов, что может способствовать дальнейшему протеканию таких вторичных процессов в возбужденных при облучении молекулах полимера, при которых снова выделяются указанные газообразные продукты и образуются дополнительные количества двойных связей и сшивок.

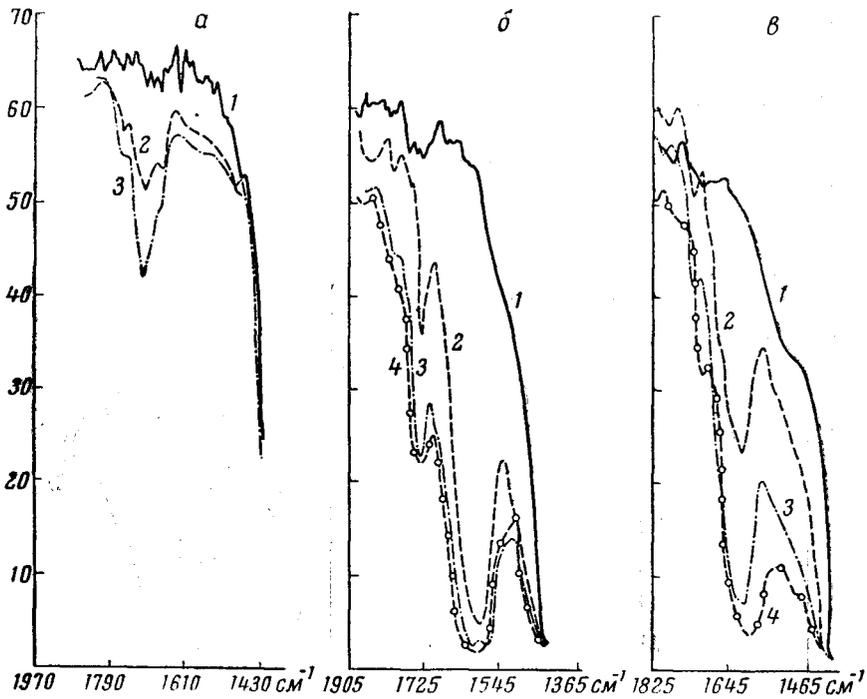


Рис. 6. ИК-спектр фторополимера СКФ-32 до и после термообработки в прессе при 200°: а — без CaO; б — в присутствии 3,0 вес.% CaO; в — в присутствии 3 вес.% MgO

а: 1 — до прогрева; 2 — прогрев 30 мин.; 3 — прогрев 60 мин.; б: 1 — до прогрева, 2 — прогрев 30 мин.; 3 — прогрев 60 мин.; 4 — прогрев 120 мин.

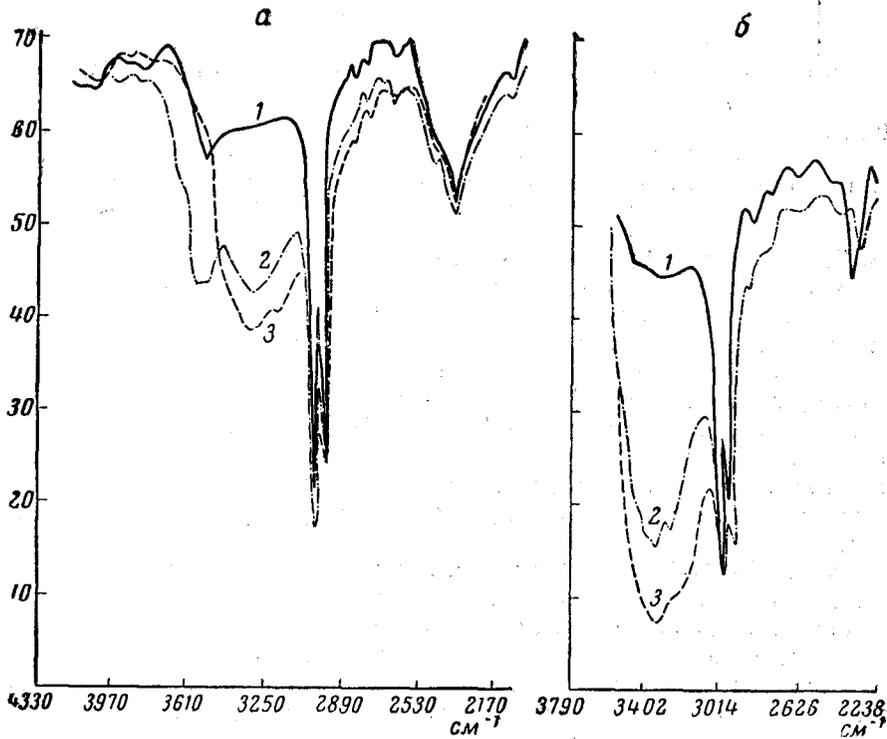


Рис. 7. ИК-спектр фторополимера СКФ-32 до и после облучения в присутствии: а — 1,0 вес.% CaO; б — 3,0 вес.% MgO

а: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $10 \cdot 10^6$; 3 — доза облучения $20 \cdot 10^6$ рентген. б: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $11 \cdot 10^6$; 3 — доза облучения $22 \cdot 10^6$ рентген

Вероятно, одной из причин ослабления процессов деструкции при облучении в присутствии окислов металлов является захват последними таких деструктирующих агентов, как ионы F^- и молекулы F_2 [10—11]. Интересно отметить, что окислы кальция и магния оказывают подобное действие на фторсополимеры при их прогреве в прессе при температуре 200°

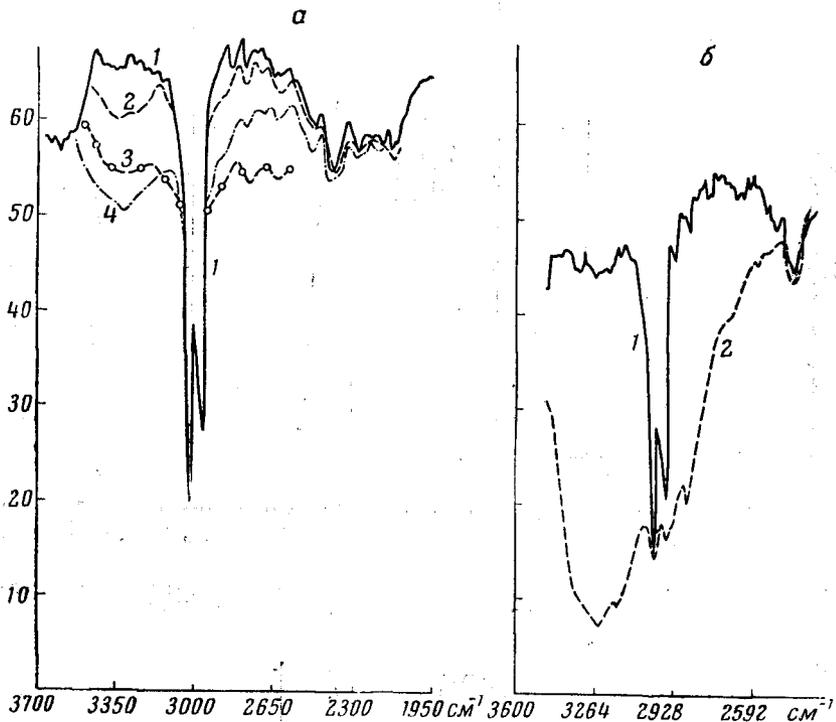


Рис. 8. ИК-спектр фторсополимера СКФ-32 до и после прогрева в прессе при 200° : а — без CaO ; б — в присутствии 3 вес. % CaO

а: 1 — до прогрева; 2 — прогрев 30 мин.; 3 — прогрев 60 мин.; 4 — прогрев 120 мин.
б: 1 — до прогрева; 2 — прогрев 30 мин.

(рис. 6, а, б и в). Однако в этом случае, по сравнению с облученными фторсополимерами, наблюдаются значительно более интенсивные полосы поглощения в области длин волн 1620 см^{-1} (для окиси магния) и 1580 см^{-1} (для окиси кальция). Этот факт, по-видимому, связан с тем, что при прогреве фторсополимеров под действием окислов металлов при 200° в основном происходит выделение HF , F_2 и H_2 и в сополимере образуются двойные связи, преимущественно типа $-CH=CCl-$. Действительно, при прогреве фторсополимера в прессе при указанных выше температурах наблюдается, как и при облучении в присутствии окислов металлов, образование пространственной сетки, сопровождающееся потерей растворимости сополимеров.

В области $3500-3000\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 7, а и б) в облученном фторсополимере появляются полосы поглощения, характерные для групп OH . Появление этих полос можно объяснить либо поглощением паров воды из воздуха при облучении, либо восстановительным действием водорода, выделяющегося при облучении, на окислы металлов с образованием гидроокисей. Подобная картина наблюдается в этой части спектра поглощения для сополимера, прогретого под давлением в прессе при 200° . Учитывая, что в прессе в этих условиях воздух практически отсутствует, появление групп OH (рис. 8, а и б) более вероятно связывать с восстановительным действием выделяющегося из фторсополимера водорода на окислы металлов с образованием их гидроокисей.

Выводы

Исследование ИК-спектров фторсополимеров, облученных в присутствии окислов металлов, показало, что в этом случае, в отличие от фторсополимеров, облученных без окислов металлов, образуется значительное количество сопряженных двойных связей в цепи типа $-\text{CH}=\text{CCl}-$ и появляются группы OH и ионы HF_2^- . Такие же изменения в присутствии окислов металлов претерпевают фторсополимеры при их прогреве в прессе под давлением при 200° .

При облучении фторсополимеров в присутствии окислов металлов практически не происходит выделения летучих продуктов, что обычно наблюдается при облучении фторсополимеров без окислов металлов. Учитывая этот факт и данные спектрального анализа, можно предположить, что при облучении фторсополимеров, как и при их прогреве в присутствии окислов металлов, последние взаимодействуют с выделяющимися летучими продуктами. Появление полос, характерных для иона HF_2^- , указывает на возможность образования $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$.

Полученный экспериментальный материал позволяет считать, что окислы металлов при облучении фторсополимеров выполняют роль акцепторов фтористого и хлористого водорода, а также фтора, хлора и водорода.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Dixon, D. Rexford, J. Rugg, Chem. and Engng. News, 34, 4881, 1956.
2. R. Harrington, Ruber Age, 81, 974, 1957.
3. Ф. А. Галил-Оглы, Т. С. Никитина, Т. Н. Дюмаева, А. С. Новиков, А. С. Кузьминский, Атомная энергия, 6, 541, 1959.
4. D. T. Turner, J. Polymer Sci., 27, 503, 1958.
5. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 485, 1960.
6. Г. М. Бартнев, Коллоидн. ж., 12, 408, 1950.
7. Д. Г. Вайблен, Фтор и его соединения, т. 2, Изд. ин. лит., 1956, стр. 430—480.
8. Л. И. Тарутина, Изв. АН СССР, Сер. физич. 23, 10, 1959.
9. A. A. Ketalaar, W. Vedder, J. Chem. Phys., 19, 694, 1951.
10. E. J. Bourne, M. Stacey, G. Vaughan, Chemistry and Industry, 30, 573, 1956.
11. C. R. Ricketts, C. E. Rowe, Chemistry and Industry, 13, 189, 1954.

THE EFFECT OF METAL OXIDES ON THE STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF FLUORINATED RUBBER COPOLYMERS UNDER THE ACTION OF IONIZING RADIATION AND HIGH TEMPERATURES

A. S. Novikov, V. L. Karpov, F. A. Galil-Ogly,
N. A. Slokhotova, T. N. Dyumaeva

Summary

A study of the infrared spectra of fluorine-containing copolymers irradiated in the presence of metal oxides has shown that in contrast to irradiation of the copolymers without the oxides a considerable number of conjugated double bonds of the type $-\text{CH}=\text{CCl}-$ is formed in the chain and OH and HF_2^- groups make their appearance. The same changes are undergone by the copolymers in the presence of metal oxides on pressurized heating at 200° . On irradiation of the copolymers in the presence of metal oxides almost no volatile products are evolved, as is the case when irradiation is carried out in the absence of the oxides. From this fact and spectral data one may conclude that both during irradiation and heating of fluoro-copolymers in the presence of metal oxides the latter react with the volatile products evolved. The appearance of bands characteristic of the ion HF_2^- indicates the possibility of formation of $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$. The experimental material suggests that during irradiation of fluoro-copolymers metal oxides play the part of acceptors of hydrogen fluoride and hydrogen chloride, as well as of fluorine, chlorine and hydrogen.