

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1961

Том III

№ 5

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ:
ТИПА Kel-F¹ и PFP/VF². I

Т. Г. Дегтева

В настоящее время для создания теплостойких резин, выдерживающих продолжительное время температуру 200° и выше, используются насыщенные фторсодержащие полимеры. В этой связи представляло интерес изучить химические превращения, претерпеваемые фторсодержащими полимерами, в процессе нагревания их в вакууме и в атмосфере кислорода при температурах выше 200°. В литературе не было найдено работ, посвященных механизму термического или термоокислительного распада фторсодержащих эластомеров типа Kel-F и PFP/VF. Это обстоятельство делает еще более актуальным постановку предпринятого исследования.

В данном сообщении рассматривается, главным образом, термический распад эластомера типа Kel-F в интервале температур 200—300°. Исследование проводили на очищенных полимерах.

Методическая часть

Очистка полимеров. Технические эластомеры типа Kel-F и PFP/VF растворяли в пергнанном ацетоне. Из полученного 5%-ного раствора полимер высаживали бидистиллированной водой; количество воды составляло примерно $\frac{1}{4}$ объема раствора. Высаженный полимер отделяли, промывали водой и сушили при 110° в продолжении 5—8 час. Выход полимера после первого осаждения составлял ~ 75%. Осаждение полимера повторяли дважды. После повторного осаждения полимер несколько раз промывали бидистиллатом и сушили в тех же условиях до постоянного веса (~ 20 час.)

Общий выход полимера после очистки составлял 60%.

Аппаратура для выделения летучих продуктов при нагревании эластомеров типа Kel-F и PVP/VF в вакууме при высоких температурах. Для изучения кинетики накопления летучих продуктов, выделяющихся при нагревании фторсополимеров в вакууме, была изготовлена стеклянная «гребенка» (рис. 1). К «гребенке» 8 припаивали большую ампулу 4, куда помещали навеску полимера (5 г)³ в виде мелких кусочков и малые ампулы 10 с перетяжками 9. Из системы эвакуировали воздух до 10^{-2} мм и оставляли на ночь под вакуумом. На следующий день откачку системы вели при действующем насосе Ленгмюра в продолжении 5—6 час., нагревая полимер на водяной бане (80°), остаточное давление составляло 10^{-6} мм. После этого гребенку отпаивали по перетяжке 12 и помещали ампулу 4 с навеской в печь с заранее установленной температурой. Выделяющиеся при нагревании полимера летучие продукты собирали в одной из ампул 10, опущенной в сосуд Дьюара с жидким азотом. Через определенное время эту ампулу 10 отпаивали по перетяжке 9, а в сосуд с жидким азотом погружали следующую ампулу. Отпаянная ампула принимала комнатную температуру, на конце ее делали надпись и взвешивали на аналитических весах. Взвешенную ампулу опускали снова в жидккий азот, вскрывали и заливали 4—5 мл бидистиллата. Не дожидаясь оттаивания, содержимое ампулы переносили в колбу для титрования, где находилось определенное количество бидистиллата.

¹ Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

² Сополимер перфторпропилена и винилиденфторида.

³ При температурах выше 300° навеска полимера составляла 1 г.

Нагревательная печь представляла собой стеклянный цилиндрический сосуд с плоским дном. На определенную часть внешней поверхности сосуда наматывали спираль из никрома (длина проволоки 10 м, диаметр 0,4 мм). Снаружи сосуд покрывали толстым слоем изоляционного материала. При помощи автотрансформатора, который через стабилизатор 7 соединяли с электросетью, подбирали напряжение, которое обеспечивало заданную температуру печи с точностью $\pm 1^\circ$. Для более быстрого и равномерного нагрева ампулы 4 печь заполняли металлическими опилками, которые предварительно прокаливали. Началом опыта считался момент установления заданной температуры печи.

Определение фтор- и хлор-ионов. Раствор летучих продуктов в воде количественно переносили в мерную колбу. Пипеткой отбирали нужное количество раствора для определения фтор-иона нижеуказанным способом, а оставшееся количество шло на определение хлор-иона потенциометрическим методом. Определение фтор-иона производили путем титрования фтора нитратом тория [1].

При определении хлор-иона измерение потенциала раствора производили на потенциометре ЛП-5; во время титрования раствор перемешивали при помощи мешалки. Рабочим раствором служил 0,05 н. раствор AgNO_3 . В ка-

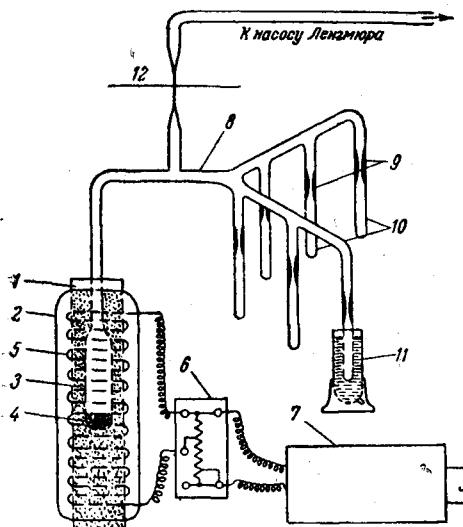


Рис. 1. Схема установки для улавливания летучих веществ, выделяющихся при нагревании фторсодержащих полимеров в вакууме:

1 — стеклянный сосуд; 2 — изоляция; 3 — металлические опилки; 4 — большая ампула; 5 — электрообмотка; 6 — ЛАТР-1; 7 — стабилизатор; 8 — гребенка; 9 и 12 — перетяжки; 10 — малые ампулы; 11 — сосуд Дьюара

чество индикаторного электрода применяли серебряный электрод, а электродом сравнения являлся насыщенный каломельный электрод.

Определение растворимости. Навеску фторсополимера 0,2 г помещали в пакет из фильтровальной бумаги, размером 30×20 мм, который в свою очередь зашивали в пакет из перкаля несколько большего размера. После взвешивания пакеты вместе с навеской полимера переносили в колбу с 30 мл ацетона. Через сутки содержимое колбы подвергали встряхиванию на «болтушке» в течение двух часов, а затем раствор сливали и в колбу добавляли свежую порцию ацетона (30 мл). Спустя сутки колбу снова встряхивали в течение 1 часа, после чего пакет с навеской полимера вынимали, промывали ацетоном и сушили до постоянного веса. Растворимость определяли по сухому остатку.

Определение набухания. Набуханию подвергалась нерастворимая часть полимера, оставшаяся в пакетах после определения растворимости. Взвешивание набухших в ацетоне образцов производили на торзионных весах. Так как набухший гель был очень рыхлым и быстро расползался на мелкие набухшие кусочки, навеску фторкаучука помещали перед набуханием в коробочку из фольги размером $10 \times 10 \times 10$ мм; в стенах такой коробочки были сделаны отверстия. Для определения времени, необходимого для испарения растворителя с поверхности и изнутри коробки при вынимании ее из растворителя, предварительно ставили глухой опыт; это время оказалось равным примерно 5 мин. Поэтому каждый раз, когда вынимали коробку с набухшим полимером из ацетона, ее выдерживали на воздухе в течение 5 мин.

Определение вязкости растворов фторсодержащих полимеров. Готовили 5%-ный раствор полимера в ацетоне и из него разбавлением получали 4 раствора различной концентрации для определения вязкости при $25 \pm 0,02^\circ$.

Результаты исследования и их обсуждение

Состав титруемых летучих веществ. Прежде всего необходимо было установить, что же отщепляется от указанных полимеров при их нагревании: HF и HCl или Cl₂ и F₂. Если предположить, что при нагревании Kel-F выделяется Cl₂, то при растворении летучих веществ в воде должно образовываться HCl и HClO. Отсутствие качествен-

ной реакции (синее окрашивание при прибавлении смеси фенола с анилином [2]) указывает на то, что от полимера типа Kel-F при нагревании его в вакууме и в кислороде в интервале температур 200—300° хлор не отщепляется. Для решения аналогичного вопроса в отношении HF и F₂ были использованы их различные температуры кипения: фтор кипит при —186°, а HF при +19,5° (SiF₄—95°). При этом было установлено отсутствие фтора в летучих веществах, выделяющихся из эластомеров типа Kel-F и PFP/VF при указанных температурах.

Обнаружение хлор- и фтор-ионов в водном растворе летучих веществ свидетельствует об отрыве галоидоводородов от полимеров типа Kel-F и PFP/VF при их нагревании.

Влияние примесей на кинетику выделения летучих из эластомера типа PFP/VF. Технические полимеры нередко содержат различные примеси, которые могут существенным образом влиять на протекание реакций вулканизации, окисления и других процессов. Поэтому представлялось целесообразным изучить влияние примесей на кинетику выделения летучих при термической обработке полимера в вакууме при высокой температуре. С этой целью были проведены опыты с исходным и очищенным фторсополимером PFP/VF. Результаты этих опытов представлены на рис. 2. Из приведенных данных следует, что:

а) получаются вполне воспроизводимые данные по кинетике выделения HF;

б) удаление различных низкомолекулярных веществ из эластомера типа PFP/VF путем очистки приводит к снижению скорости и количества выделяемого HF, т. е. к повышению термостабильности полимера.

Кинетика выделения галоидоводородов из эластомера типа Kel-F в вакууме. Кинетические кривые выделения галоидоводородов из фторсополимера типа Kel-F в вакууме в интервале температур 250—300° представлены на рис. 3, а и б. Так как при 200° обнаруживаются только следы HCl, то о количестве выделяемых галоидоводородов можно условно судить по числу мл щелочи, пошедшему на титрование летучих веществ (см. таблицу).

Результаты титрования летучих веществ, выделяющихся из эластомера типа Kel-F в вакууме

Время от начала опыта, часы	200°		250°		
	Число мл NaOH ¹ , пошедшее на титрование	Общее количество летучих веществ, %	Время от начала опыта, часы	Число мл NaOH, пошедшее на титрование	Общее количество летучих веществ, %
2	0,03	0,012	1	1,28	0,076
4	0,17	0,026	3,25	9,78	0,14
8	0,27	0,0282	8	15,74	0,196
16	0,48	0,058	18	21,07	0,244
30	0,64	0,10	26	23,44	0,272
42	0,83	0,148	34,58	25,37	0,3

¹ 0,01129 н. раствор щелочи.

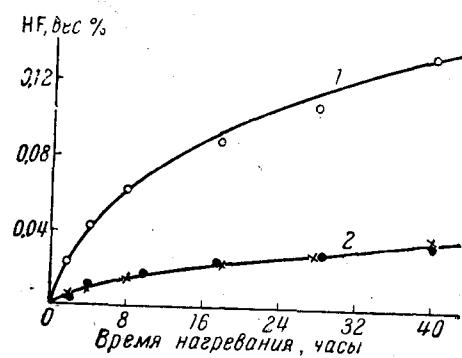


Рис. 2. Кинетика выделения HF при нагревании эластомера типа PFP/VF в вакууме при 300°:

1 — неочищенный полимер; 2 — дважды переосажденный полимер; × и ● — параллельные опыты

Как видно из рис. 3, *a* и *б* наибольшая скорость выделения галоидоводородов наблюдается в первые два часа нагревания полимера типа Kel-F. Затем скорость отщепления галоидоводородов заметно снижается и после 10 час. нагревания становится постоянной. С увеличением температуры возрастает скорость выделения галоидоводородов на всех трех стадиях. В указанном диапазоне температур количество выделяющихся галоидоводородов сравнительно мало, причем число отщепившихся молей HCl примерно в 2 раза больше числа молей HF. Таким образом, как и следовало ожидать, в интервале температур 250—300° атом хлора в цепи полимера типа Kel-F более подвижен, чем атом фтора.

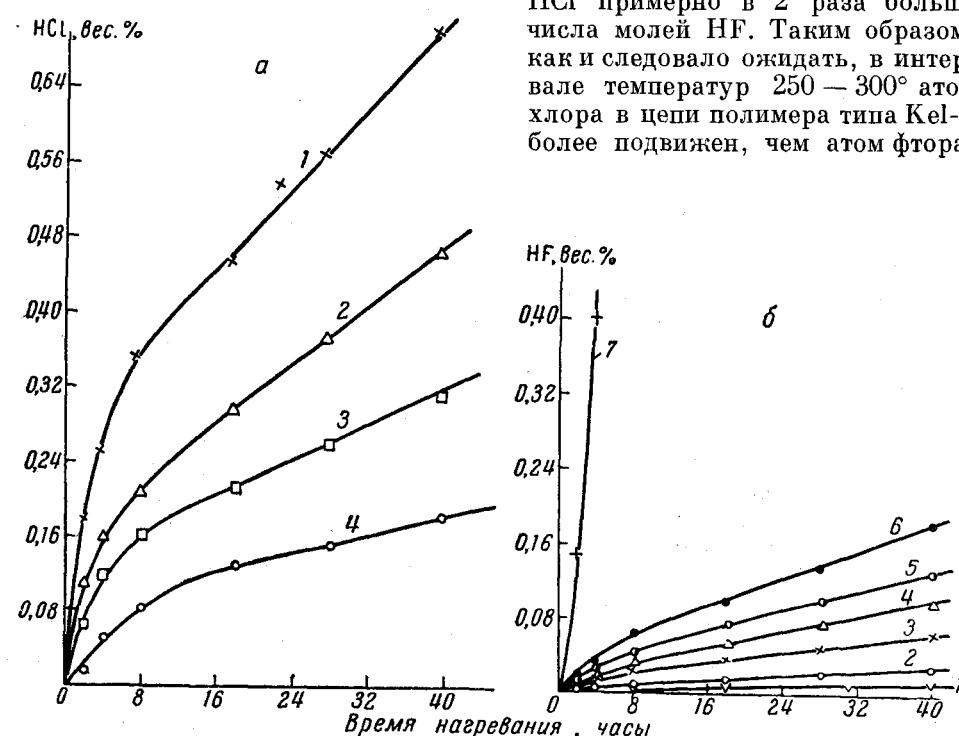


Рис. 3. Нагревание эластомера типа Kel-F в вакууме при различных температурах
а — кинетика выделения HCl; *б* — кинетика выделения HF:
а: 1 — 300°; 2 — 290°; 3 — 280°; 4 — 270°;
б: 1 — 250°; 2 — 260°; 3 — 270°; 4 — 280°; 5 — 290°; 6 — 300°; 7 — 320°

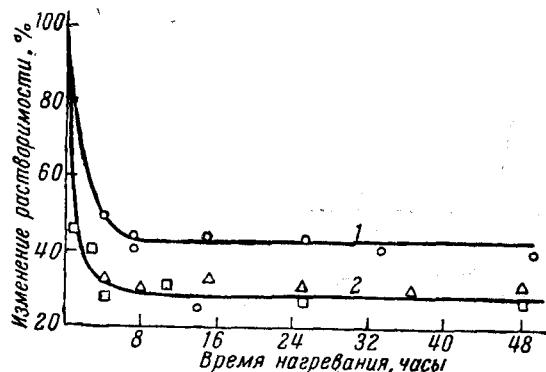
Необходимо указать, что на ранних стадиях нагревания полимеров в летучих продуктах обнаруживаются капельки жидкости, окрашенные в желтовато-коричневый цвет. Можно полагать, что эти капельки представляют собой продукты разложения и осмоления кислородсодержащих веществ, присутствующих в незначительных количествах в полимере. На примере полимера типа PFP/VF было показано, что эти вещества инициируют реакцию отщепления HF (см. рис. 2). Отсюда следует, что для получения теплостойких полимеров необходимо исключить возможность попадания в мономерную смесь примесей органических веществ и следов кислорода.

Структурные изменения, происходящие при нагревании эластомера типа Kel-F в вакууме. В ходе нагревания полимера Kel-F в вакууме при 200—250° происходит падение растворимости полимера, причем в первые два часа прогрева скорость падения растворимости наибольшая (рис. 4). В этот период от полимера с наибольшей скоростью отщепляются HCl и HF. Падение растворимости указывает на образование химических связей между цепями полимера, т. е. на образование сетки. Наличие сетки в полимере

подтверждается данными о набухании нерастворимой части термически обработанного полимера в ацетоне (геля). Так, после нагревания полимера типа Kel-F в вакууме в течение часа при 250° максимум набухания геля составляет 2300%, а через восемь часов нагревания — 1200%, а затем эта величина практически не меняется (рис. 5, кривые 1 и 2). Эти факты указывают на образование редкой сетки в полимере. Для такого частично защищего полимера равновесный модуль еще не приобретает конечного

Рис. 4. Изменение растворимости в процессе нагревания эластомера типа Kel-F в вакууме:

1 — 200° ; 2 — 250°



значения. Известно [3], что модуль имеет определенное конечное значение лишь в том случае, когда сформирована сплошная пространственная сетка вулканизата.

Сопоставление данных об изменении растворимости полимера типа Kel-F (см. рис. 4) с накоплением галоидоводородов (см. таблицу) при

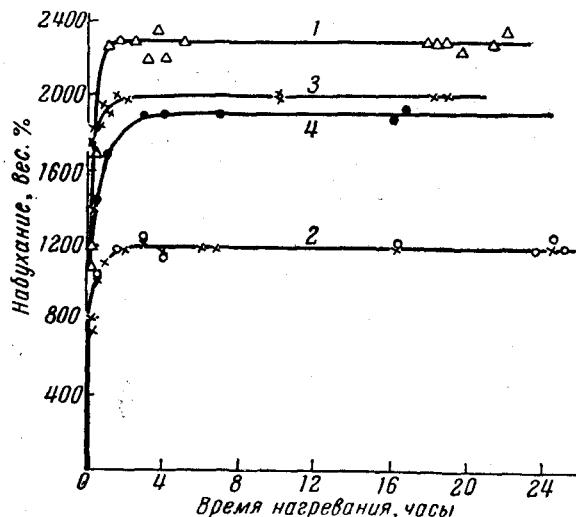


Рис. 5. Кинетика набухания эластомера типа Kel-F после нагревания его в вакууме при различных температурах:

1 — 1 час нагревания при 250° ;
2 — 8 и 48 час. нагревания при 250° ;
3 — 6 час. нагревания при 200° ;
4 — 49 час. нагревания при 200°

200 и 250° свидетельствует о том, что отщепление галоидоводородов не ответственно за падение растворимости и, следовательно, за образование геля на ранних стадиях прогрева полимера. Более сложное изменение растворимости наблюдается в процессе прогрева полимера в вакууме при 300° (рис. 6, кривая 1). В этом случае после непродолжительного падения растворимость снова увеличивается, достигая 90% к 18—20 час. нагревания. Эти данные, а также вискозиметрические измерения (рис. 7, кривая 1) свидетельствуют о деструкции полимерных цепей¹ при 300° .

¹ Во избежание попадания в полимер продуктов взаимодействия HF со стеклом навеску полимера помещали в ампулу 4 в платиновом тигле.

Следует указать, что изменение растворимости полимера в ходе термической обработки зависит существенным образом от того, улавливают или нет летучие продукты (см. рис. 6, кривые 1 и 2).

Исходный белый полимер в процессе нагревания его в вакууме становится слабо коричневым при $250-280^\circ$ и совсем черным на поздних стадиях нагревания при 300° . В ряде работ [5, 7], посвященных изучению поведения полихлорвинала при повышенных температурах, было показано, что изменение окраски полимера является результатом образования системы сопряженных двойных связей за счет отщепления HCl от полимерной молекулы.

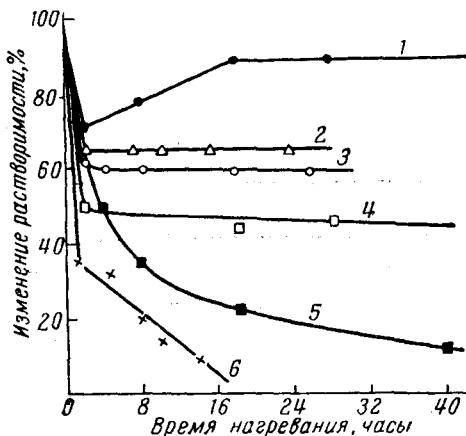


Рис. 6

Рис. 6. Изменение растворимости эластомера типа Kel-F в процессе нагревания его в вакууме при 300° :

1 — ненагреванный очищенный (с улавливанием летучих); 2 — ненагреванный полимер (без улавливания летучих); 3 — полимер, подвергавшийся вальцеванию в течение 3 мин. на холодных вальцах; 4 — полимер, подвергавшийся вальцеванию в течение 5 мин. в тех же условиях; 5 — полимер, подвергавшийся прессованию при 150° в течение 10 мин.; 6 — полимер, подвергавшийся вальцеванию (3 мин.) и прессованию (150° , 10 мин.).

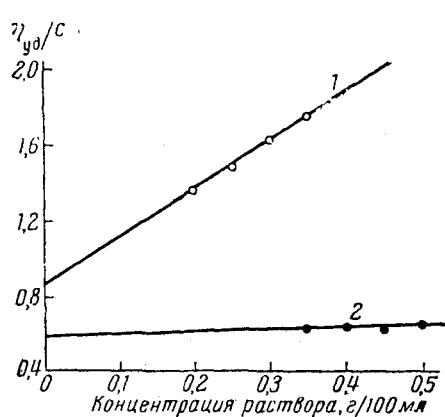


Рис. 7

Рис. 7. Изменение η_d/c от концентрации растворов после нагревания полимера типа Kel-F в вакууме при 300° :

1 — исходный полимер; 2 — полимер, подвергавшийся нагреванию в течение 40 час.

В ИК-спектрах полимера типа Kel-F, прогретого в вакууме при 300° в течение продолжительного времени, была обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1721 и 3122 см^{-1} [4], свидетельствующая об образовании двойных связей за счет отщепления HCl и HF. Это наблюдение находится в согласии с кинетикой выделения галоидоводородов при 300° , приведенной для неочищенного полимера на рис. 8. На ранних стадиях нагревания полимера (5—10 час.) при 300° , когда скорость отщепления HCl и HF сравнительно мала, нами не было обнаружено двойных связей в этом полимере, что связано с малой чувствительностью инфракрасного метода обнаружения двойных связей.

Энергия активации реакций отщепления галоидоводородов. Полученные кинетические кривые накопления галоидоводородов в продуктах разложения фторполимера типа Kel-F в интервале температур $250-300^\circ$ позволили определить графическим методом энергию активации (E) реакций отщепления HCl и HF, которая оказалась равной 29 ккал/моль для HCl и 34 ккал/моль для HF (рис. 9).

Следует указать, что количество выделяющихся HCl и HF составляет более 50 % от общего количества летучих веществ. Принимая во внимание тот факт, что в ампуле 10 (см. рис. 1) конденсируются не только продукты деструкции полимера, но и вещества, образующиеся при взаимодействии

HF со стеклом, определение истинного количества летучих веществ, выделяющихся из полимера при термической обработке, представляет известную трудность. Это осложняется еще и тем, что общее количество летучих веществ сравнительно мало, например, при 300° оно составляет около 1,8%.

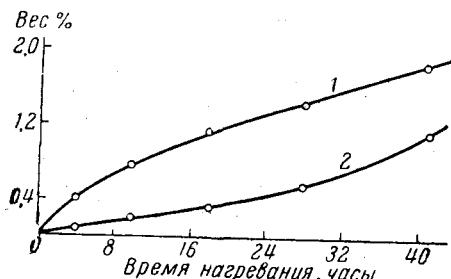


Рис. 8

Рис. 8. Кинетика выделения галоидоводородов в процессе нагревания неочищенного эластомера типа Kel-F в вакууме при 300°:

1 — HCl; 2 — HF

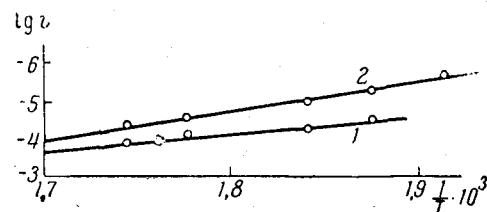


Рис. 9

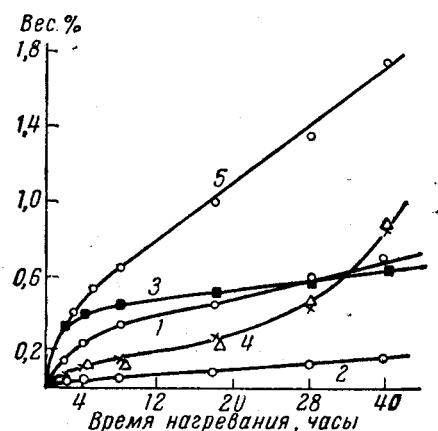
Рис. 9. Зависимость $\lg v$ от $1/T \cdot 10^3$

1 — для реакции отщепления HCl; 2 — для реакции отщепления HF

Влияние незначительных количеств кислорода на поведение полимера типа Kel-F в вакууме при 300°. Структурные изменения, происходящие с полимером типа Kel-F в вакууме при высокой температуре, зависят от того, подвергался ли

Рис. 10. Влияние предварительной обработки полимера типа Kel-F на кинетику выделения галоидоводородов в процессе нагревания его в вакууме при 300°

Исходный полимер: 1 — HCl; 2 — HF. Полимер, подвергавшийся вальцеванию (3 мин.) и прессованию (150°, 10 мин.): 3 — HCl; 4 — HF. Полимер, подвергавшийся нагреванию в атмосфере воздуха при 150° в течение 10 мин.: 5 — HF; 5 — HCl



полимер предварительно механическому или термомеханическому воздействию. Так, растворимость исходного невальцованного полимера в первые два часа нагревания его в вакууме без улавливания летучих веществ падает на 30%, а затем не меняется (см. рис. 6, кривая 3). С увеличением времени вальцевания скорость падения растворимости растет на начальной стадии прогрева, достигая при 5 мин. вальцевания 50% (кривая 4). Еще большее влияние на структурные изменения оказывает процесс прессования полимера. Как видно из того же рисунка (кривые 5 и 6), растворимость полимера, подвергавшегося прессованию (150°, 10 мин.), или вальцеванию с последующей подпрессовкой, непрерывно падает в ходе нагревания его в вакууме при 300°. Такое термомеханическое воздействие приводит к значительному увеличению скорости выделения HF при прогреве полимера в вакууме при 300°.

Предварительное нагревание полимера типа Kel-F в атмосфере воздуха при 150° в течение 10 мин. приводит также к увеличению скорости отщепления HF. В отличие от термомеханического воздействия в этом случае примерно в два раза возрастает скорость реакции отщепления HCl (рис. 10, кривые 4 и 5).

Исходя из этих данных, можно полагать, что во всех указанных случаях происходит присоединение к полимеру незначительных количеств кислорода, ответственного за развитие процесса структурирования макромолекулярных цепей и увеличение скорости отщепления галоидоводородов в процессе прогрева полимера в вакууме при высоких температурах.

Выводы

- Изучение поведения фторсодержащих эластомеров типа Kel-F и PFP/VF в вакууме показало, что нагревание этих полимеров в интервале температур 200 — 300° сопровождается выделением галоидоводородов, изменением структуры и цвета полимера.

- Показано, что изменение структуры полимера типа Kel-F несущественно при нагревании его в вакууме при 200 и 250° . Предполагается, что наибольшее «зашивание» этого полимера на начальной стадии нагревания связано с наличием в полимере кислородсодержащих групп.

- Установлено, что деструкция макромолекулярных цепей фторсодержащего полимера типа Kel-F происходит при 300° , причем полимер превращается в черную вязкую массу.

- Установлено, что энергия активации реакций отщепления галоидоводородов от полимера типа Kel-F в вакууме в интервале температур 250 — 300° составляет: для HCl — 29 ккал/моль, для HF — 34 ккал/моль.

- Механическое и термомеханическое воздействие на полимер (вальцевание и прессование) приводит к увеличению скорости выделения HF и структурированию полимера при прогреве его в вакууме при 300° .

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
11 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- М. О. Коршун, В. А. Климова, М. Н. Чумаченко, Ж. аналит. химии, 10, 358, 1955.
- Н. И. Блок, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1952, стр. 539—545.
- Ф. А. Галил-Оглы, Кандидатская диссертация, М., 1953.
- Л. И. Тарутина, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 1210, 1959.
- E. J. Argaman, J. Polymer Sci., 12, 543, 1954.
- R. F. Boeger, J. Phys. Colloid. chem. 13, 80, 1947.
- Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименко, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.

THERMAL DEGRADATION OF FLUORINATED ELASTOMERS OF THE TYPE Kel-F AND PFP/VF. I

T. G. Degteva

Summary

The thermal degradation of Kel-F and PFP/VF elastomers has been investigated over the temperature range 200 — 300° . It has been shown that heating of the fluorine-containing elastomers in vacuum is accompanied by evolution of hydrogen halides and changes in the structure and color of the original substances. The reaction energy of HCl elimination from Kel-F type elastomer is 29 kcal and of HF elimination 34 kcal. The change in structure of the Kel-F polymer is insignificant at 200 — 250° . It is believed that perceptible «crosslinkage» of the polymer at the initial stages of its heating at 200 and 250° is associated with the presence of oxygen-containing groups. Degradation of the macromolecular chains of the Kel-F elastomer is observed at 300° , the polymer being converted to a black viscous mass.