

ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИАМИНАМИ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

А. С. Новиков, Ф. А. Галлил-Оглы, Н. А. Словохотова,
Т. Н. Дюмаева, В. А. Каргин

Полиамины нашли широкое применение в качестве вулканизирующих агентов фторсополимеров [1—3]. Вулканизация полиаминами отличается от других методов вулканизации по характеру структурных превращений претерпеваемых фторсополимерами в процессе сшивания [4, 5].

Резины из фторсополимеров, полученные методом полиаминной вулканизации, обладают высокими прочностными свойствами, но уступают перекисным и радиационным резинам по стойкости к тепловому старению при 200—300° и к действию сильных минеральных кислот (HNO₃ и H₂SO₄).

Представляет интерес выяснить, с чем связано указанное поведение полиаминных резин в условиях теплового старения и действия агрессивных сред. С этой целью была поставлена работа по выяснению структурных превращений фторсополимеров в процессе вулканизации в прессе и дальнейшего нагревания полученных резин в термостате в условиях циркуляции воздуха.

Экспериментальная часть

Для исследования был выбран сополимер гексафторпропилена и фтористого винилидена. Вулканизацию в прессе проводили при 120° в течение 10 мин. при давлении 270 кг/см². Нагревание резин в термостате осуществляли в условиях циркуляции воздуха при 200° в течение одних и двух суток.

О характере структурных превращений фторсополимера судили по изменению ИК-спектров поглощения. ИК-спектры поглощения в области 3500—600 см⁻¹ измеряли на приборе ИКС-14 с призмами из NaCl и LiF. Толщина пленок составляла около 100 м.

В качестве вулканизирующего агента был использован химически чистый гексаметилендиамин (ГМДА).

Результаты и их обсуждение

После нагревания фторсополимера с ГМДА в прессе при 120° в течение 10 мин. в его спектре (рис. 1) появляется очень широкая и интенсивная полоса в области 2800—2200 см⁻¹ с несколькими максимумами на фоне ее, а также три заметные полосы поглощения в области 1800—1500 см⁻¹, а именно полосы 1730, 1655 и 1575 см⁻¹.

Полоса 1730 см⁻¹ наблюдается с меньшей интенсивностью уже в спектре исходного полимера и относится к имеющимся в полимере концевым двойным связям типа —СН = CF₂. Усиление интенсивности полосы после вулканизации сополимера с ГМДА свидетельствует о том, что в процессе структурирования идет образование двойных связей двух типов, иных, чем в исходном сополимере: —СН = CF₂ и —СН = CF—, что должно сопровождаться выделением газообразного HF.

Одним из авторов [5] ранее было предположено и доказано методом химического анализа, что выделяющийся при вулканизации HF поглощается ГМДА с образованием фтористоводородной соли этого агента вулканизации в отсутствие каких-либо других ингредиентов. Поэтому можно предположить, что образование фтористоводородной соли ГМДА должно было бы проявиться в ИК-спектре полимера, вулканизированного с добавкой ГМДА. Для этого нами был исследован спектр чистого ГМДА и его фтористоводородной соли.

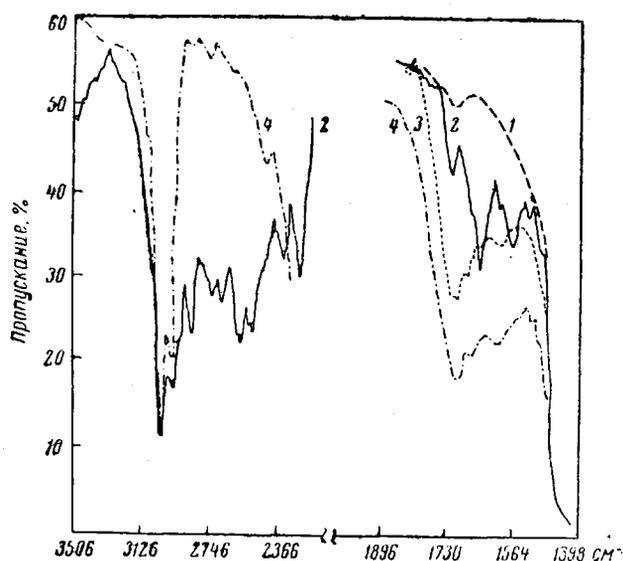


Рис. 1. ИК-спектр фторсополимера, вулканизированного в прессе 10 мин. при 120° в присутствии 1,5 вес. ч. ГМДА:

1 — фторсополимер, прогретый в прессе 10 мин. при 120° ; 2 — вулканизат при 120° , 10 мин.; 3 — вулканизат после термостатирования в течение суток при 200° ; 4 — вулканизат после термостатирования в течение 2 суток при 200°

В спектре чистого ГМДА (рис. 2) полоса валентного колебания группы NH_2 находится в области 3300 см^{-1} , а полоса деформационного колебания в области 1610 см^{-1} .

В спектре фтористоводородной соли ГМДА (рис. 3) полоса в области 3300 см^{-1} исчезает, но появляется очень широкая и интенсивная полоса в области $2800\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ с несколькими отдельными максимумами, а в области 1600 см^{-1} появляются три полосы 1655 , 1610 и 1575 см^{-1} ; эти полосы соответствуют валентным и деформационным колебаниям NH в ионе $-\text{C}-\text{NH}_3^+$ [6]. Такое усложнение спектра соли по сравнению со спектром чистого ГМДА говорит о сильном межмолекулярном, взаимодействии в ионной паре $-\text{C}-\text{NH}_3^+\text{F}^-$. Спектр соли, измеренный в таблетках с KBr (рис. 4), отличается от ее спектра, измеренного в вазелиновом масле. По-видимому, бромистый калий не является инертной средой по отношению к соли ГМДА; возможно, что при прессовании соли ГМДА с KBr происходит образование смешанных солей, как это было показано Кетеларом и сотрудниками [7].

Положение и форма полосы поглощения в области $2800\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ и триплет в области $1575\text{--}1655 \text{ см}^{-1}$ соответствуют ранее отмеченным полосам поглощения в спектре фторсополимера, вулканизированного ГМДА. Некоторые незначительные отличия можно объяснить влиянием среды.

Таким образом, спектроскопически доказано образование фтористоводородной соли ГМДА при вулканизации полимера. Из этого следует, что на первой стадии вулканизации ГМДА отрывает HF от цепи полимера

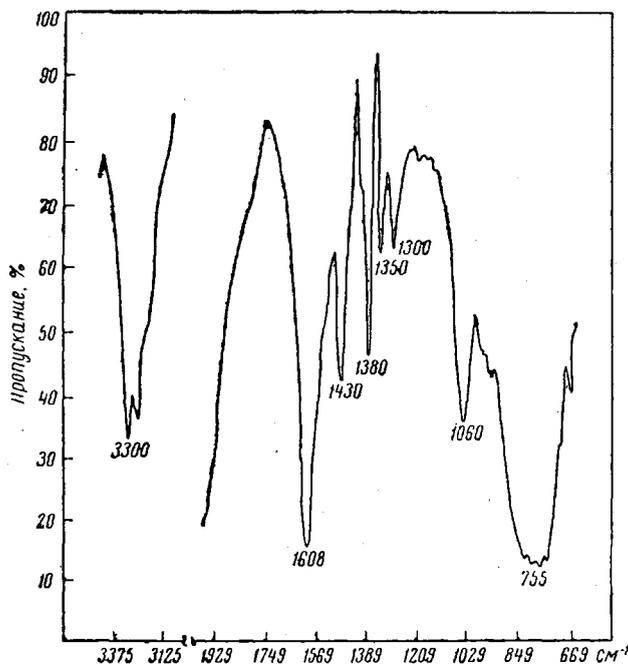
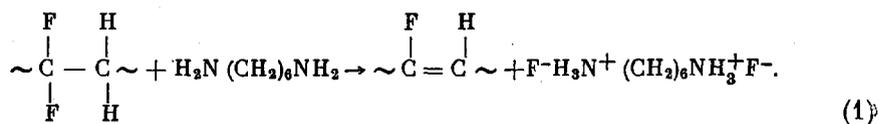
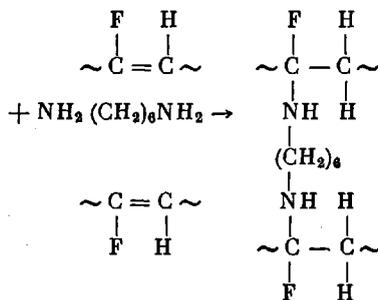


Рис. 2. ИК-спектр гексаметилендиамина в вазелиновом масле

с образованием двойных связей, и фтористоводородной соли



В дальнейшем структурирование полимера идет по образовавшимся двойным связям за счет оставшегося неизрасходованного ГМДА.



При вулканизации с ГМДА, а также в присутствии агентов, более сильно поглощающих HF, может идти дальнейшее отщепление HF с

образованием двойных связей $C=N$

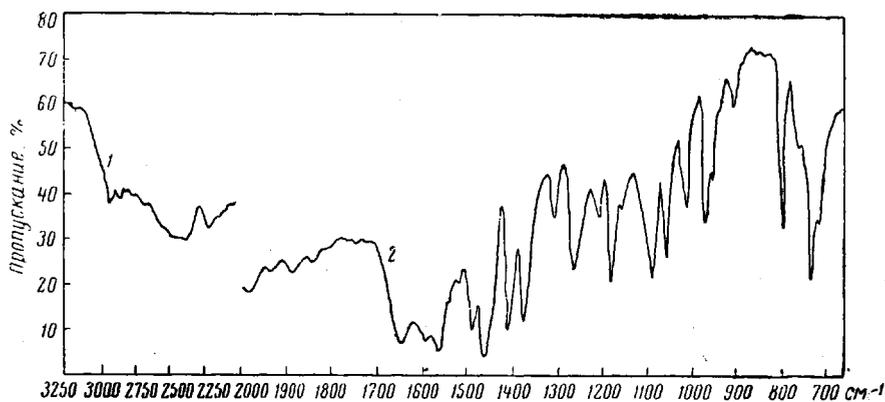
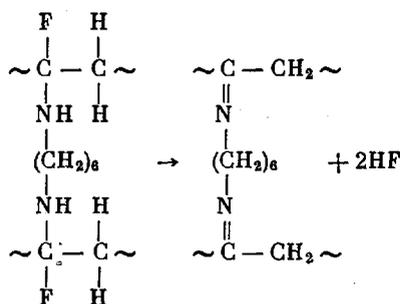


Рис. 3. ИК-спектр фтористоводородной соли ГМДА:

1 — во фторуглеродном масле; 2 — в вазелиновом масле

Таким агентом, жадно поглощающим HF , является MgO . Действительно, в спектре полимера, вулканизированного с добавками ГМДА и MgO (рис. 5), нет полос, соответствующих полосам фтористоводородной

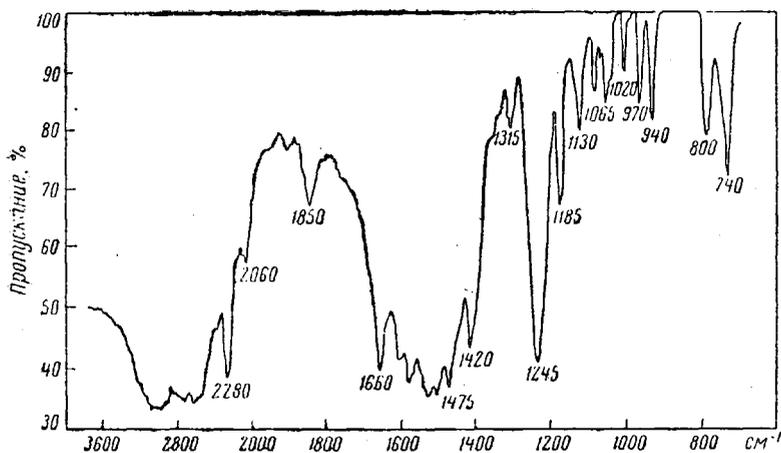


Рис. 4. ИК-спектр фтористоводородной соли ГМДА в таблетках с KBr

соли ГМДА, ибо в основном HF поглощает окись магния, но полоса 1730 см^{-1} , соответствующая двойным связям $-\text{CH}=\text{CF}$ или $-\text{CH}=\text{CF}_2$, более интенсивна, чем в полимере, вулканизированном только с добавкой ГМДА. Это означает, что реакция отщепления HF от по-

лимера более смещена вправо. Кроме того, в спектре имеется еще две полосы 1670 и 1635 см^{-1} , которые можно отнести к связям $\text{C} = \text{N}$, ибо они поглощают именно в этой области [8]. Первая более высокая частота соответствует, вероятно, одиночным связям $\text{C} = \text{N}$, вторая — связям $\text{C} = \text{N}$, сопряженным с $\text{C} = \text{C}$ связями.

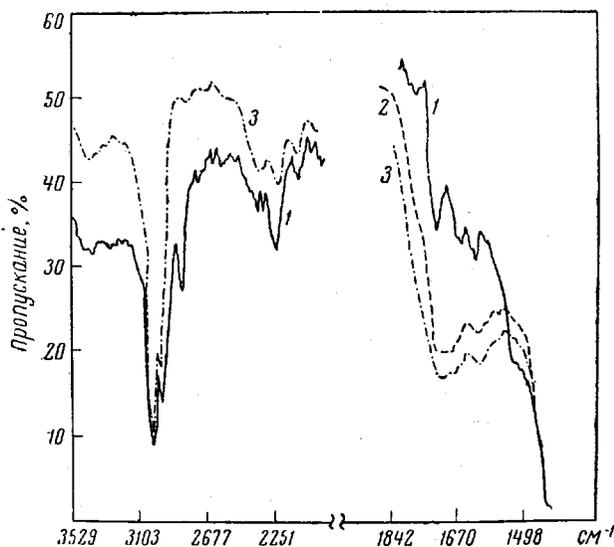


Рис. 5. ИК-спектр поглощения фторсополимера, вулканизованного в прессе при 120° 10 мин. в присутствии 1,5 вес.ч. ГМДА и 3,0 вес. ч. MgO :

1 — вулканизат при 120° ; 10 мин.; 2 — вулканизат после термостатирования в течение суток, 200° ; 3 — вулканизат после термостатирования в течение 2 суток; 200°

В спектрах фторсополимера, вулканизованного ГМДА и прогретого дополнительно в термостате при 200° , полосы, соответствующие фтористоводородной соли ГМДА, исчезают, но увеличивается интенсивность полосы в области 1700 см^{-1} ; максимум ее сдвигается из области 1730 см^{-1} в область $1715\text{—}1712 \text{ см}^{-1}$, контур ее расширяется в сторону меньших частот и на левой ветви ее наблюдается еще несколько более слабых максимумов.

В области $1712\text{—}1720 \text{ см}^{-1}$ поглощают соединения, имеющие связь $\text{—CH} = \text{CF—}$ в окружении фторуглеродных радикалов и в циклических системах [9, 10], а в области 1695 см^{-1} и ниже — соединения с сопряженными двойными связями $\text{—CH} = \text{CF—}$. Из этого можно сделать вывод, что при нагревании вулканизата с ГМДА в термостате соль ГМДА разрушается, но идет дальнейшее образование двойных связей в середине цепи и цепочек сопряженных двойных связей или в результате действия ГМДА, образовавшегося из соли, или в результате термического воздействия [11].

Процесс образования двойных связей, особенно на первых стадиях, протекает более интенсивно при термостатировании вулканизатов с ГМДА и окисью магния, ибо интенсивность соответствующих полос в спектрах значительно больше, чем интенсивность этих полос в спектре полимера, содержащего только ГМДА.

В области 2850 см^{-1} наблюдается полоса поглощения в спектрах полимера как вулканизованного только одним ГМДА, так и вулканизованного ГМДА с окисью магния. При нагревании полимера при 200° эта полоса в спектрах исчезает.

Выводы

Полученные экспериментальные данные показывают, что в процессе вулканизации в прессе под давлением в результате взаимодействия ГМДА с фторсополимером происходит образование фтористоводородной соли ГМДА в результате отрыва HF от полимерной цепи с образованием двойных связей, по которым идет сшивание полимерных цепей оставшейся частью ГМДА с возникновением связей $C=N$ и $C=N$.

В присутствии окиси магния процесс сшивания происходит таким же образом, но без образования фтористоводородной соли ГМДА, и поэтому с более полным использованием ГМДА на образование только поперечных связей. Действительно, величина M_c^* , определенная в ацетоне, для вулканизата с ГМДА после вулканизации в прессе при 120° в течение 10 мин. составляет 26 300, для вулканизата с ГМДА и окисью магния 8000 [5]. При термостатировании вулканизатов с ГМДА имеет место разрушение соли с выделением свободного ГМДА и HF, выделение летучих продуктов из полимера в результате термического воздействия [12], а также происходит дальнейшее сшивание полимера в результате реакции со свободным ГМДА.

Одновременно в процессе термостатирования при 200° и выше может происходить разрушение связей $C=N$ в результате действия на них выделяющихся летучих продуктов кислого характера [13], в данном случае — HF.

Исследование изменения густоты сетки при термостатировании этих резин показало, что превалируют процессы деструкции. Величина M_c после термостатирования составляет для этих резин 43 000 вместо 26 300 для вулканизатов после прессы. Такая картина наблюдается и для вулканизатов, полученных с окисью магния, но в меньшей степени.

Неудовлетворительная стойкость полиаминных вулканизатов к действию различных кислот, в отличие от перекисных и радиационных резин, возможно, также объясняется неустойчивостью связи $C=N$ к действию этих сред.]

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
1 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Smith, Rubber World, 140, 263, 1959.
2. M. E. Conroy, Rubber Age, 76, 543, 1955.
3. C. B. Griffiths, J. C. Montemoso, Rubber Age, 77, 559, 1955.
4. J. F. Smith, Rubber and Plast. Age, 42, N 1, 59, 1961.
5. А. С. Новиков, Н. С. Гилинская, З. Н. Нудельман, Каучук и резина, 3, 4, 1962.
6. T. Ganman, Hs. N. Günthard, Helv. chim. acta, 35, 53, 1952.
7. J. A. Ketelaar, H. Naas, J. Van der Elsken, J. Chem. Phys., 24, 624, 1956.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. Изд. ин. лит., 1957.
9. J. Burdon, D. U. Whoffen, Spectrochim. acta, 12, 139, 1958.
10. P. A. Gignere, M. N. Zengon, Canad. J. Chem., 36, 1013, 1958.
11. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 485, 1960.
12. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 4, 423, 1962.
13. H. Ringsdorf, G. Greber, Makromolek. Chem., 31, 50, 1959.
14. P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.

* M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами, определяемый по формуле Флори — Ренера [14].

VULCANIZATION BY POLYAMINES OF FLUORINE-CONTAINING COPOLYMERS BY THE INFRARED SPECTROSCOPIC METHOD

*A. S. Novikov, F. A. Galil-Ogly, N. A. Slovokhotova,
T. N. Dyumaeva, V. A. Kargin*

S u m m a r y

The conversion of hexafluoropropylene and vinylidene fluoride into copolymers on their vulcanization with polyamines has been investigated by infrared spectroscopy. It has been experimentally established that in the process of vulcanization in a press hexamethylenediamine hydrofluoride is produced by reaction between the fluorine-containing copolymer and hexamethylenediamine, and double bonds and crosslinks containing C—N and C=N groups are formed. The same processes with the exception of hexamethylenediamine hydrofluoride formation take place on adding magnesium oxide to the copolymer. On thermostating at 200° the hexamethylenediamine salt in the amine vulcanizates is decomposed, volatile products are given off and a large number of conjugated double bonds in the polymer chains of various length appear, further crosslinkage taking place due to the hexamethylenediamine liberated from the salt. The volatiles evolved, of the type of HF, lead to breakdown of the crosslinks at the C=N grouping, this process predominating over that of structuration.