

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНЕ ПРИ ЕГО ТЕРМОСТАРЕНИИ

Л. И. Тарутиной, Ц. С. Дунаевской

Политрифторметилен (фторопласт-3) представляет собой сравнительно термостойкий полимер с температурой плавления 208—210°. Из-за высокой вязкости расплава переработка политрифторметилена осуществляется при температурах, существенно превышающих температуру плавления, что в ряде случаев приводит к частичной деструкции полимера, а отсюда и к ухудшению его свойств.

Одним из методов оценки термостойкости полимера служит определение потерь в весе образцов при его прогреве. Кинетические кривые потери веса политрифторметилена, прогретого на воздухе при различных температурах (рис. 1), показывают, что

Таблица 1

Изменение ТПП политрифторметилена при термостарении

Условия термостарения		ТПП, °С
Температура, °С	Продолжительность, часы	
До старения	—	270
270	10	270
270	100	242
290	10	604
300	10	217

Таблица 2

Изменение ТПП политрифторметилена при различных условиях термостарения

Условия старения		Температура старения, °С	Продолжительность старения, часы	ТПП, °С
До старения	—			
На воздухе, порошок	270	—	—	270
На воздухе, таблетка	270	10	270	258
В вакууме, порошок	270	10	270	235

при температуре 240° (кривая 1, рис. 1) полимер является еще достаточно термостойким. Кинетическая кривая потери веса полимера при температуре 270° (кривая 2, рис. 1) указывает на то, что при данной температуре наблюдается уже деструкция полимера, хотя и в небольшой степени. С повышением температуры термостарения до 300°, и особенно до 330°, степень деструкции полимера резко возрастает.

На деструкцию полимера в процессе термостарения при температуре 270° и выше указывают также изменения температуры потери прочности полимера (ТПП)¹, приведенные в табл. 1. Термостарению подвергался слой порошка полимера толщиной 2,5 мм в условиях воздушной среды.

Следует отметить, что изменение температуры потери прочности при термостарении зависит также от степени контакта полимера с кислородом воздуха. Более резкое снижение ТПП (соответственно и молекулярного веса полимера) наблюдается при термостарении таблетированных образцов по сравнению с образцами, находящимися первоначально в порошкообразном состоянии при одной и той же толщине слоя. Еще более резкое снижение ТПП имеет место при прогреве полимера в вакууме, что иллюстрируется табл. 2.

По-видимому, при термостарении на воздухе наряду с деструкцией протекают в небольшой степени и процессы структурирования полимера, в результате образование нестойких перекисей в присутствии кислорода воздуха.

¹ Показатель ТПП аналогичен описанному в литературе [1] показателю NST.

Старение при температуре 350° и выше как на воздухе, так и в вакууме приводит уже к глубокому распаду полимера до образования мономера и вязкой маслообразной жидкости, представляющей собой смесь низкомолекулярных полимеров трифтормолекуляра.

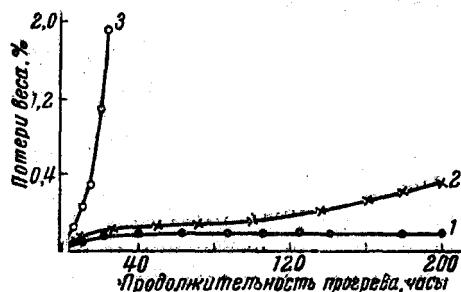
Для изучения структурных изменений, которые происходят в политрифтормолекуляре при его термостарении, были использованы инфракрасные спектры поглощения. Спектры получены на спектрометре Hilger'a в области от 4000 до 700 см^{-1} . Положение полос поглощения определялось с точностью $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. Для исследования использовали полимер, подвергавшийся старению при температурах 270, 290, 300, 330 и 350° на воздухе и в вакууме.

Для старения в вакууме полимер помещали в запаянную стеклянную ампулу как в виде порошка, так и в виде пленок на пластинках из поваренной соли. В области спектра от 4000 до 1300 см^{-1} были использованы пленки толщиной порядка 100 μm в области спектра от 1300 до 750 см^{-1} — 3—5 μm .

Термостарение полимера в вакууме приводит к появлению новых полос поглощения 1780 см^{-1} , 1360 см^{-1} , 1310 см^{-1} , 898 см^{-1} (рис. 2). Интерпретация основных полос политрифтормолекуляра-

Рис. 1. Интегральные кривые потери веса политрифтормолекуляра в зависимости от продолжительности прогрева при температурах:

1 — 240°; 2 — 270°, 3 — 300°



лена дана в работе [2]. Полосы поглощения 1780 и 1360 см^{-1} указывают на образование в полимере двойной связи типа $-\text{CF}=\text{CF}_2$ [3,4]. Полоса 1780 см^{-1} связана с C = C валентным колебанием указанной группы, полоса 1360 см^{-1} — с C — F валентным колебанием в CF_2 -группе. Полоса 1310 см^{-1} , как будет показано ниже, также связана с образованием

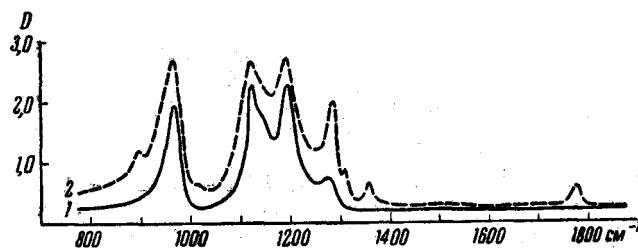
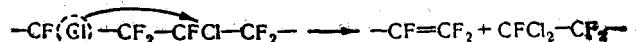


Рис. 2. Спектры поглощения политрифтормолекуляра: 1 — до старения, толщина слоя $d \sim 6 \mu\text{m}$; 2 — после прогрева в вакууме 5 час. при 330°, $d \sim 8 \mu\text{m}$, D — оптическая плотность

в полимере двойной связи указанного типа и ее можно приписать валентному колебанию C — F связи в группе $-\text{CF}=\text{}$. Механизм образования двойной связи может быть представлен следующей схемой [5]



Появление полосы поглощения 900 см^{-1} , связано, по-видимому, с C — Cl валентным колебанием в образовавшейся $-\text{CFCI}_2$ группе.

Анализ летучих продуктов разложения полимера показывает, что происходит не только перемещение хлора, но и выделение как хлора,

так и фтора из цепи полимера. Определение ионов фтора производилось качественно с индикатором — комплексным соединением ализаринсульфонатриевой соли и азотнокислого циркония. Ионы хлора определялись при помощи азотнокислого серебра.

Количество двойных связей в течение 100 час. старения при температуре 300° линейно возрастает со временем прогрева. Поскольку летучие продукты распада в процессе старения не удалялись, то на основании линейной зависимости можно предположить, что на этой стадии старения образовавшиеся продукты распада не оказывают влияния на скорость разложения полимера.

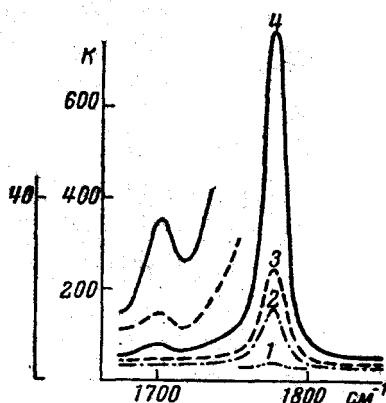


Рис. 3. Спектры поглощения политетрафторхлорэтилена после прогрева в вакууме: 1 — 5 час. при 270°; 2 — 40 час. при 300°; 3 — 5 час. при 330°; 4 — 5 час. при 350°, K — коэффициент поглощения

Изменения в спектрах полимера, подвергнутого старению при различных температурах (270, 300, 330, 350°), сходны между собой. Это указывает на то, что изменение температуры приводит во всех случаях к проявлению одного и того же механизма старения. Повышение температуры лишь приводит к резкому возрастанию скорости разложения полимера и, следовательно, к увеличению количества образовавшихся двойных связей, т. е. к повышенной деструкции полимера. В ИК-спектрах это проявляется в повышенной интенсивности полос поглощения двойных связей

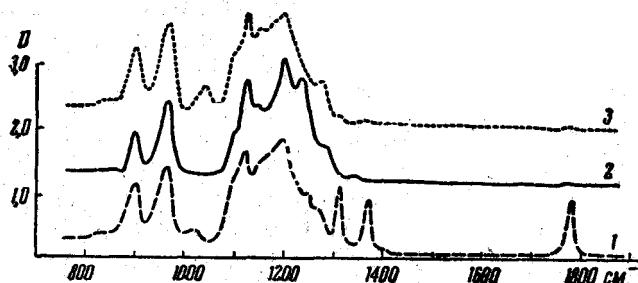


Рис. 4. Спектры поглощения политетрафторхлорэтилена, прогретого 5 час. в вакууме при 350°: 1 — до обработки; 2 — после обработки фтором; 3 — после обработки хлором, d — разбавленная капелья ($\approx 13—15 \text{ мк}$), D — оптическая плотность

(рис. 3). Как уже отмечалось, деструкция трифтормономера при температуре 350° и выше приводит к образованию мономера и смеси низкомолекулярных полимеров. Обработка этой смеси фтором или хлором вызывает исчезновение полос поглощения $1780, 1360, 1310 \text{ см}^{-1}$, следовательно, имеет место насыщение двойных связей (рис. 4). Исчезновение полосы поглощения 1310 см^{-1} одновременно с исчезновением полос $1780, 1360 \text{ см}^{-1}$ доказывает ее принадлежность к двойной связи указанного типа. В спектре полимера, подвергнутого термостарению при температурах 330 и 350°, кроме полос поглощения, относящихся к двойным связям типа $\text{CF} = \text{CF}_2$, появляется еще полоса 1705 см^{-1} . Интенсивность этой полосы при обработке полимера фтором или хлором также уменьшается. Это дает основание предположить, что она вызвана образованием в поли-

мере двойных связей не на конце, а в середине цепи. Образование такой связи можно объяснить как следствие отрыва фтора и хлора, наблюдавшихся экспериментально, без разрыва полимерной цепи. Вероятность отрыва фтора или хлора и, следовательно, образования двойной связи такого типа, должна возрастать при увеличении температуры старения. Действительно, полоса поглощения 1705 см^{-1} наиболее интенсивна в спектре полимера, подвергнутого старению при 350° (рис. 3).

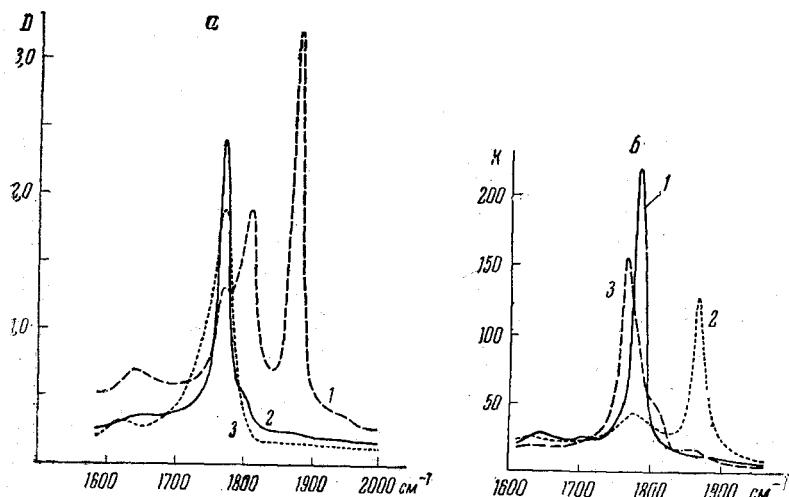
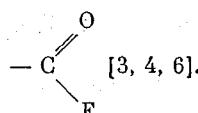


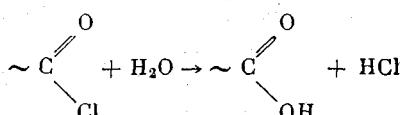
Рис. 5. Спектры, поглощения политрифторхлорэтилена: *a* — прогрев полимера 5 час. при 330° на воздухе; *b* — прогрев полимера при 330° .

a: 1 — до кипячения, $d = 300 \text{ мк}$; 2 — после кипячения, в воде 3 часа, $d = 70 \text{ мк}$; 3 — $\text{H}(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n \text{ COOH}$, d — раздавленная капля ($\approx 5 \text{ мк}$). *b*: 1 — 5 час. в вакууме; 2 — 5 час. в вакууме и 1 час на воздухе; 3 — 5 час. в вакууме и 7 час. на воздухе

Термостарение на воздухе. Старение полимера на воздухе при температуре 330° даже в течение 5 час. приводит к появлению полос поглощения 1875 , 1805 , 1770 см^{-1} (рис. 5, *a*). В ряде случаев проявляется полоса поглощения двойных связей (1780 см^{-1}), сильнозамаскированная полосами поглощения двойных связей 1805 и 1770 см^{-1} . Полоса поглощения 1875 см^{-1} относится к валентному $\text{C}=\text{O}$ колебанию в группе



Согласно литературным данным [4, 6] полосу 1805 см^{-1} можно приписать $\text{C}=\text{O}$ валентному колебанию кетонной или хлорангидридной группы. Для более определенной интерпретации этой полосы поглощения полимера, подвергнутый старению на воздухе, при температуре 330° и измельченный до порошка, подвергался кипячению в воде в течение 3 час. Можно было ожидать, что в этих условиях фторангидридные и хлорангидридные группы будут гидролизоваться.



Действительно, в спектрах обработанного таким образом полимера наблюдается почти полное исчезновение полос поглощения 1875 см^{-1} и 1805 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы поглощения 1770 см^{-1} .

Сопоставление спектра гидролизованного полимера со спектром кислоты (рис. 5, а) показывает, что полоса поглощения 1770 см^{-1} может быть приписана $\text{C}=\text{O}$ валентному колебанию в кислотной группе. Следовательно, можно считать доказанной принадлежность полосы 1805 см^{-1} к хлорангидридной группе, а не к кетонной.

Если полимер, предварительно прогретый в вакууме, подвергнуть старению на воздухе, то в его спектре наблюдается исчезновение полос

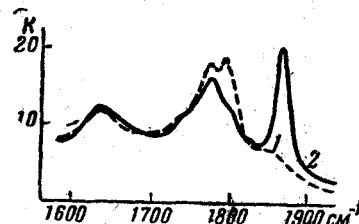
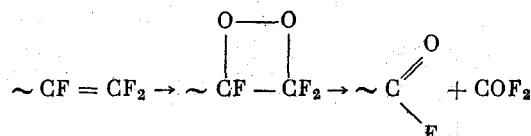


Рис. 5. Спектры поглощения образцов политрифторхлорэтилена разного приготовления, прогретых на воздухе 30 час. при 300° , $K = D/d$ — коэффициент поглощения:

1 — $d = 320 \mu\text{m}$; 2 — $d = 180 \mu\text{m}$

поглощения, соответствующих двойной связи. На рис. 5, б представлены спектры поглощения полимера, подвергнутого старению при 330° сначала в вакууме в течение 5 час. затем на воздухе в течение 1 и 7 час. После прогрева полимера на воздухе в течение 1 час. значительно уменьшилась интенсивность полосы поглощения двойных связей (1780 см^{-1}) и появились полосы фторангидридных (1875 см^{-1}) и хлорангидридных (1805 см^{-1}) групп. Этот факт указывает на то, что окисление полимера происходит по двойной связи. Механизм образования фторангидридных, а также хлорангидридных групп можно представить следующим образом:



Дальнейшее старение полимера на воздухе при 330° , как видно из рис. 5, б, приводит к уменьшению интенсивности вновь образовавшихся полос поглощения (главным образом фторангидридных групп) и к увеличению поглощения кислотных групп (1770 см^{-1}). Из сравнений спектров (рис. 5, а) и (рис. 5, б) видно, что образование кислотных групп при старении полимера связано с гидролизом фторангидридных и хлорангидридных групп влагой воздуха и является вторичным процессом.

При старении на воздухе при температуре 300° полимер также окисляется. Однако даже после 100 час. старения в спектре полимера появляются лишь малоинтенсивные полосы поглощения (рис. 6). Они относятся к хлорангидридным группам и к двойным связям $\text{—CF} = \text{CF}_2$. Появление полос поглощения фторангидридных групп при температуре 300° (рис. 6, спектр 2) наблюдается в спектрах ограниченного числа образцов и зависит от способа их получения. Полос поглощения кислотных групп при этой температуре старения не наблюдается.

Авторы выражают глубокую благодарность В. М. Чулановскому, Л. В. Черешкевичу за внимание к работе, Л. И. Грачевой и З. Ф. Карповой за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

Выводы

Исследование инфракрасных спектров поглощения политрифторхлорэтилена, подвергнутого старению на воздухе и в вакууме при температурах 270 , 300 , 330 и 350° , показало, что при старении в вакууме наблюдается деструкция полимера с образованием двойных связей. Повышение температуры увеличивает степень разложения полимера. Старение на

воздухе приводит к окислению полимера по месту двойных связей с образованием фторагидридных и хлорагидридных групп. В результате их гидролиза образуются кислотные группы.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
11 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Jia n o t t a, Plastics, 18, 166, 1953.
2. S. Li a n g, S. K r i m m, J. Chem. Phys., 25, 563, 1956.
3. R. N. H a s z e l d i n e, Nature, 168, 1028, 1951.
4. M. I w a s a k i, M. A o k i, P. K o j i m a, J. Polymer Sci., 25, 377, 1957.
5. C. L. M a d o r s k y, S. S t r a u s, J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, 223, 1955.
6. Фтор и его соединения, Сб. статей под ред. Дж. Саймонса, т. 2, Изд. ин. лит., 1956.

SPECTROSCOPIC STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE IN THE PROCESS OF ITS THERMAL AGING

L. I. Tarutina, Ts. S. Dunaevskaya

S u m m a r y

Investigation of the infrared spectra of polytrifluorochloroethylene aged in air and in vacuum at 270, 300, 330 and 350° C. showed that in vacuum aging is accompanied by degradation of the polymer with the formation of double bonds. Temperature changes do not affect the degradation mechanism. Aging in air leads to oxidation of the polymer with the formation of acid fluorides and chlorides. On hydrolysis of these groups (at 330°) acid groups are formed.