

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова,  
Т. Н. Дюмаева*

Вулканизация каучукоподобных фторсополимеров типа «Вайтон А» или эластомера «Кельф-3700» осуществляется при 150—250°, а эксплуатация резин из них — при 200—300°. Поэтому для регулирования процессов вулканизации сополимеров и старения изготавляемых из них резин необходимо располагать данными, характеризующими структурные превращения сополимеров в этих условиях. Ранее были изучены структурные превращения каучукоподобных фторсополимеров при действии излучения высокой энергии, что позволило решить вопросы радиационного построения рецептуры резиновых смесей для получения радиационных вулканизаторов с высокими техническими свойствами [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению структурных превращений каучукоподобного фторсополимера типа «Вайтон А», протекающих в процессе вулканизации на первой стадии — при формировании резин в прессе и на второй стадии — термостатировании их в воздушной среде и последующем старении при 200°.

### Экспериментальная часть

В зависимости от типа вулканизующего агента температуры формования и термостатирования резин различны и находятся в пределах 150—300°. Поэтому были изучены структурные превращения фторсополимера при прогреве его в условиях формования (в прессе при удельном давлении — 270 кГ/см<sup>2</sup>) при 150 и 200° практически в отсутствие воздуха и в термостате в среде воздуха при 150—300°.

Одновременно было изучено влияние окислов магния и кальция на структурные превращения фторсополимера при действии этих температур, так как окислы указанных металлов являются необходимой составной частью вулканизующей группы фторсополимеров, независимо от типа примененного структурирующего агента.

О характере структурных превращений судили по изменению растворимости фторсополимера в ацетоне, определенной при 40°, и по изменению ИК-спектров поглощения в области 3500—1400 см<sup>-1</sup>, измеренных на приборе ИКС-14 с призмами из NaCl и LiF. Толщина пленок составляла около 100 μ.

### Результаты и их обсуждение

При нагревании фторсополимера типа «Вайтон А» в форме под давлением при 150° в его ИК-спектре не обнаружено каких-либо изменений. Следовательно, в условиях такого нагревания во фторсополимере не происходит каких-либо изменений, которые могли бы быть замечены в исследуемой области спектра. Если температуру нагревания сополимера в форме под давлением повысить до 200°, в его ИК-спектре появляются полосы поглощения средней интенсивности (рис. 1, a) в области 1760, 1725 см<sup>-1</sup> и слабая полоса в области 1625 см<sup>-1</sup>. В указанных областях в ИК-спектрах фторсодержащих углеводородов имеются полосы поглощения, соответствующие группам R<sub>F</sub> — C — R<sub>F</sub> (1755 см<sup>-1</sup>), R<sub>F</sub>CF = CFR<sub>F</sub> или



$\text{RCH} = \text{CF}_2$  ( $1725 - 1740 \text{ см}^{-1}$ ) и сопряженным двойным связям ( $1625 \text{ см}^{-1}$ ) [3—5].

Иная картина наблюдается при нагревании сополимера в термостате. Длительный прогрев (7—9 час.) при  $150^\circ$  ведет к появлению в ИК-спектре (рис. 1, б) интенсивной полосы поглощения в области  $1730 \text{ см}^{-1}$ ; эта полоса, как уже было сказано, относится к колебаниям двойных связей типа  $\text{C}_5\text{F} = \text{CFR}_F$  или  $\text{RCH} = \text{CF}_2$ . Кроме того, в спектрах этих образ-

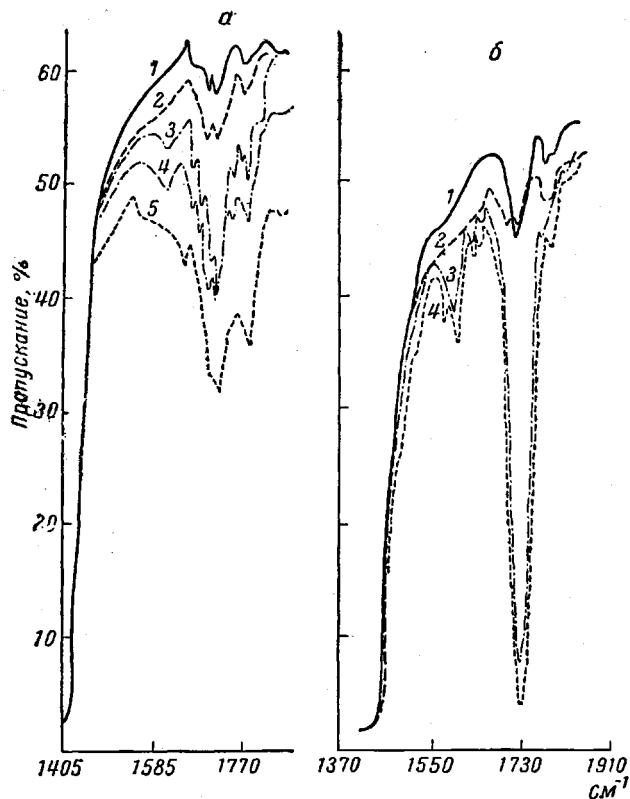


Рис. 1. ИК-спектр фторсополимера до и после прогревания: а — при  $200^\circ$  в форме под давлением; б — в термостате при  $150^\circ$

а: 1 — до прогрева; 2 — 60 мин.; 3 — 5 час.; 4 — 7 час.; 5 — 9 час.  
б: 1 — до прогрева; 2 — 60 мин.; 3 — 7 час.; 4 — 9 час.

цов появляются слабые полосы в области  $1580 - 1600 \text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к наличию различной длины цепочек сопряженных двойных связей в прогретом сополимере.

В рассматриваемой области в спектре полимера, прогретого при  $200^\circ$  в термостате, не наблюдается каких-либо изменений по сравнению со спектром полимера, не подвергнутого термостатированию.

Однако изменение растворимости полимера показало, что при прогреве его при  $200 - 250^\circ$  протекают процессы структурирования (табл. 1), тогда как прогрев сополимера в термостате при  $150^\circ$  практически не ведет к потере растворимости.

Введение окислов кальция и магния в сополимер «Вайтон А» способствует образованию при его прогреве в форме под давлением при  $150 - 200^\circ$  большого количества сопряженных двойных связей, о чем свидетельствует появление в спектрах образцов, содержащих окись кальция и окись магния, интенсивных полос поглощения в области  $1580 - 1620 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, а и б, и рис. 3), причем повышение температуры прогрева способствует увеличению скорости образования двойных связей и удлинению

цепи сопряжения, так как интенсивность соответствующих полос поглощения увеличивается, а максимум их сдвигается в сторону меньших частот (от  $1590 \text{ см}^{-1}$  при прогреве при  $150^\circ$  до  $1580 \text{ см}^{-1}$  при  $200^\circ$ ). Надо отметить также, что влияние окиси магния в отношении образования сопряженных двойных связей несколько слабее влияния окиси кальция, ибо интенсивность полос поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  после прогрева полимера в одинаковых условиях меньше в спектрах образцов, содержащих окись магния, чем в образцах с окисью кальция, а максимумы этих полос находятся для образцов с окисью магния в области более высоких частот ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ), чем для образцов с окисью кальция ( $1580—1590 \text{ см}^{-1}$ ).

При прогреве пленок, содержащих окись магния, в ИК-спектрах наблюдается также появление полосы поглощения с максимумом в области  $1450 \text{ см}^{-1}$ ; интенсивность ее увеличивается с увеличением времени

Таблица 1

Время прогрева, мин.	Изменение растворимости в процессе прогрева, %		
	в форме под давлением при $200^\circ$	в термостате при $200^\circ$	в термостате при $250^\circ$
0	96	96	96
30	86	—	85
60	80	72	65
120	73	68	61

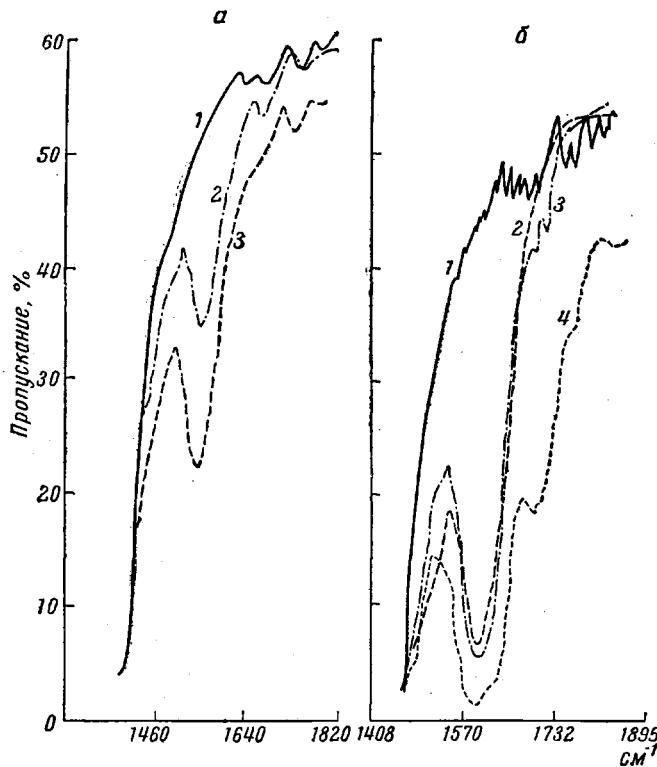


Рис. 2. ИК-спектр фторсополимера с 3 вес. ч.  $\text{CaO}$  до и после прогрева в форме под давлением: *a* — при  $150^\circ$ ; *b* — при  $200^\circ$ .

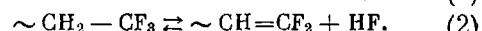
*a:* 1 — до прогрева; 2 — 60 мин.; 3 — 120 мин. *b:* 1 — до прогрева; 2 — 30 мин.; 3 — 60 мин.; 4 — 120 мин.

прогрева. Наличие этой полосы в спектре можно отнести за счет появления иона  $\text{HF}_2^-$  при реакции окиси магния с выделяющимися в процессе прогрева  $\text{HF}$ .

Появление полосы в области  $3300 \text{ см}^{-1}$  в спектрах прогретых образцов полимера с окисью кальция и окисью магния является свидетельством образования гидроксильных групп (рис. 4, *a* и *b*).

Наблюдаемые по ИК-спектрам изменения химической структуры полимера при его прогреве в различных условиях дают возможность представить схему процессов, происходящих при этом в полимере.

Первой стадией процесса термического воздействия, очевидно, является разрыв связей C—F и C—H с образованием газообразных HF, F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и двойных связей как в середине, так и на концах цепи



Это подтверждается прежде всего появлением полос поглощения, соответствующих двойным связям, в спектрах образцов сополимера, прогретых в таких условиях, которые еще не ведут к изменению растворимости полимера, т. е. в условиях, когда не идут еще процессы деструкции или сшивания.

При прогреве сополимера под давлением в форме при 150°, вероятно, уста-

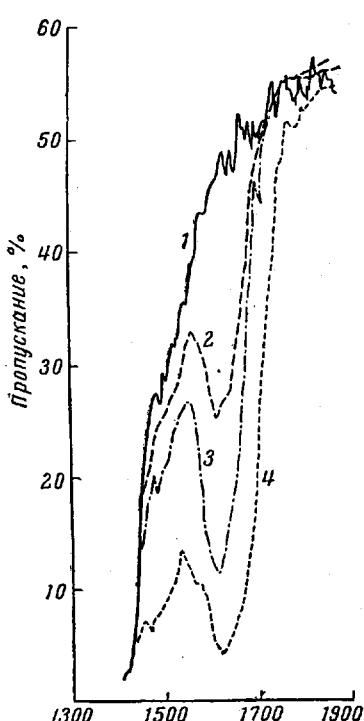


Рис. 3. ИК-спектр фторсополимера с 3 вес. ч. MgO до и после прогрева при 200° в форме под давлением:

1 — до прогрева; 2 — 30 мин.; 3 — 60 мин. 4 — 120 мин.

навливается равновесие вследствие того, что давление мешает свободному уходу газообразных продуктов из сферы реакции; поэтому в спектре таких образцов не наблюдается каких-либо изменений.

Однако нагревания до 200° уже достаточно для того, чтобы образующиеся газы могли уходить из сферы реакции; вследствие этого равновесие в реакциях (1) и (2) сдвигается вправо и в ИК-спектрах таких образцов появляются полосы поглощения, соответствующие двойным связям.

При прогреве при 150° под давлением образцов, содержащих CaO и MgO, равновесие в реакциях (1) и (2) сдвигается вправо, так как указанные окислы реагируют с выделяющимися газами и образуют соли MeF<sub>2</sub>, MeHF<sub>2</sub>, о чем свидетельствует появление в спектрах таких образцов полимера полос поглощения, соответствующих двойным связям (1580—1620 см<sup>-1</sup>), иону HF<sub>2</sub><sup>-</sup> (1450 см<sup>-1</sup>) и гидроксильу (3300 см<sup>-1</sup>), а также наблюдаемый расход CaO в процессе вулканизации (табл. 2).

Повышение температуры прогрева до 200° усиливает эти процессы.

При прогреве образцов полимера без добавок в термостате образующиеся газы могут беспрепятственно уходить из сферы реакции и поэтому уже при 150° равновесие сдвигается вправо и в спектре наблюдается появление полос, соответствующих двойным связям.

Следующей стадией процесса является образование систем сопряженных двойных связей и затем сшивание соседних полимерных цепей по двойным связям — структурирование полимера.

Образование сопряженных двойных связей заметно уже по спектру сополимера, прогретого при 150° в термостате; здесь наряду с интенсивной

Таблица 2

Время прогрева в форме под давлением, мин.	Расход окиси кальция, %		Изменение молекулярного веса отрезка на цепи между узлами, M <sub>c</sub>
	150°	200°	
15	0,0009	0,33	458
30	0,003	0,35	381
60	—	0,55	339
120	0,01	1,04	222

полосой в области  $1730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей одиночным двойным связям, наблюдаются слабые полосы в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к сопряженным двойным связям, причем увеличение времени прогрева ведет к удлинению цепи сопряжения. Так, при прогреве сополимера при  $150^\circ$  в течение 9 час. появляется еще один максимум в более низкочастотной области  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Наличие окислов металлов в сополимере благоприятствует образованию систем с сопряженными двойными связями, как это уже отмечалось нами [6] и Смитом [7] при исследовании действия излучений высокой энергии на фторкаучуки.

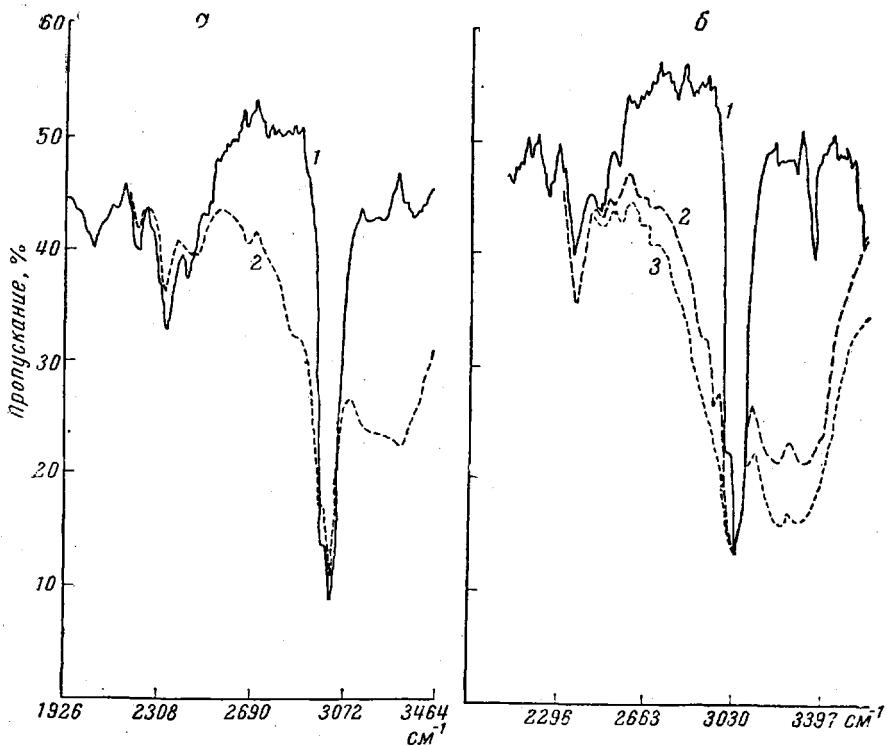


Рис. 4. ИК-спектр фторсополимера до и после прогрева при  $200^\circ$  в форме под давлением: а — с 1 вес. ч.  $\text{MgO}$ ; б — с 3 вес. ч.  $\text{CaO}$ .

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

Повышение температуры прогрева до  $200^\circ$  ведет к структурированию полимера. Очевидно, подвижность цепей при этой температуре настолько увеличивается, что образующиеся двойные связи весьма быстро реагируют между собой, образуя сшивки; поэтому в ИК-спектре полимера, прогретого в термостате при  $200^\circ$ , не наблюдается полос поглощения в исследуемой области ( $1500—1800 \text{ см}^{-1}$ ).

Так как наложение внешнего давления приводит к уменьшению подвижности полимерных цепей и затруднению молекулярных перегруппировок [8], то при прогреве полимера при  $200^\circ$  под давлением скорость реакции между двойными связями соседних полимерных цепей с образованием сшивок должна быть заметно меньше скорости этой реакции при прогреве в термостате. Действительно, согласно данным о растворимости полимера степень его сшивания при прогреве под давлением меньше, чем при прогреве без давления (табл. 1). Этим можно также объяснить тот факт, что в ИК-спектре полимера, прогретого при  $200^\circ$  под давлением, наблюдаются полосы, соответствующие двойным связям, хотя и с меньшей интенсивностью, чем при прогреве полимера в термостате при  $150^\circ$ , так как они частично уже тратятся на образование сшивок.

Присутствие окислов Ca и Mg в полимере катализирует как процесс образования систем сопряженных двойных связей, так и процесс образования перекрестных связей, ибо потеря растворимости полимера с добавками этих окислов наблюдается уже при 150°. Механизм этого каталитического действия еще не ясен; можно сказать лишь, что катализическая активность CaO выше каталитической активности MgO.

Полученный экспериментальный материал позволяет подходить по иному к разработке методов вулканизации фторкаучуков, учитывая возможность образования в них при нагревании при высоких температурах большого количества двойных связей, по которым можно осуществить процесс структурирования. Необходимо учитывать, что образование двойных связей при нагревании может приводить к дальнейшему развитию процессов структурирования, что в свою очередь вызывает ухудшение сопротивления старению резин из фторсополимеров.

### Выводы

При прогреве сополимера как в прессе, так и в термостате образуются двойные связи в полимерной цепи и газообразные продукты (HF и F<sub>2</sub>). При повышении температуры обработки до 200—250° образовавшиеся двойные связи реагируют друг с другом с образованием перекрестных связей, что ведет к структурированию полимера. Наложение давления уменьшает скорость этого процесса вследствие уменьшения подвижности цепей. Введение окислов Ca и Mg в полимер способствует образованию двойных связей при более низких температурах, ибо они являются активными акцепторами HF и F<sub>2</sub>. Окислы металлов катализируют также процессы образования систем сопряженных двойных связей и структурирование полимера.

НИИ резиновой промышленности  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
3 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Галил-Оглы, Т. С. Никитина, Т. Н. Дюмаева, А. С. Новиков, А. С. Кузьминский, Атомная энергия, 6, 540, 1959.
2. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 485, 1960.
3. Д. Г. Вайблен, Фтор и его соединения, т. 2, Изд. ин. лит., 1956, стр. 430.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
5. Н. Джонс, К. Сандорфи, Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959.
6. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 1761, 1960.
7. J. F. Smith, Rubber World, 142, 102, 1960.
8. Ю. В. Овчинников, Автореферат диссертации, М., 1960.

### STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF FLUORINE-CONTAINING ELASTOMERS ON THERMAL TREATMENT

A. S. Novikov, F. A. Galil-Ogly, N. A. Slorokhotova, T. N. Dyumaeva

#### Summary

An IR study has been made of the structural transformations taking place in the Wyton A type of fluorine-containing copolymer undergoing thermal treatment. It has been shown that no structural changes take place when the copolymer is heated under pressure in a form at temperatures up to 150°. Various types of double bonds appear when the temperature is raised to 200°. Heating the polymer at 150° in a thermostat during passage of air leads to the formation of large number of double bonds. Elevation of the temperature to 220° in this case causes the disappearance of the double bond absorption bands. The heating in the thermostat is accompanied by loss of solubility, which may serve as evidence for crosslink formation. The addition of metal oxides to the fluoro-copolymer promotes the formation of double bonds at lower temperatures; this is due to the oxides being active HF and F<sub>2</sub> acceptors. Based on the data obtained a scheme of the reactions taking place during heat treatment of fluorocopolymers has been proposed.