

УДК 678.01:54+678.743

**О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭЛАСТОМЕРА ТИПА
Kel-F* В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 200—380°. IV**

Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский

Ранее [1, 2] нами были приведены кинетические данные, относящиеся к термическому распаду эластомера типа Kel-F в широком интервале температур.

В данном сообщении приводится экспериментальный материал о термической деструкции эластомеров, различающихся содержанием винилиденфторида, и дается описание наиболее вероятного механизма этого процесса.

Вызывали сомнение данные работы [3] о том, что относительная термическая стабильность эластомера типа Kel-F возрастает с увеличением содержания в нем винилиденфторида. В этой связи нами была изучена относительная термическая стабильность двух образцов фторсодержащих полимеров. Первый образец (эластомер I) представлял собой сополимер, содержащий примерно 35% винилиденфторида и 65% трифторхлорэтилена; второй образец (эластомер II) — сополимер с 53% винилиденфторида и 47% трифторхлорэтилена. Относительную термическую стабильность эластомеров оценивали сравнением кривых зависимости потери в весе после 2 час. нагревания от температуры. Соответствующие кривые для двух указанных образцов фторсополимеров приведены на рис. 1, из которого следует, что кривые зависимости потери в весе от температуры практически не меняются с увеличением содержания винилиденфторида в сополимере. Следовательно, относительная термическая стабильность эластомера типа Kel-F не меняется с изменением содержания в нем винилиденфторида.

Общеизвестно, что присоединение мономеров в процессе полимеризации может идти различным образом. О том, как присоединяются мономеры при получении эластомера типа Kel-F (при полимеризации), можно судить по отщеплению галоидводородов и галоидов. С этой целью были сняты ИК-спектры поглощения газообразных продуктов термической деструкции эластомера I. Спектр этих продуктов при применении призмы из LiF, представленный на рис. 2, свидетельствует о наличии в газе хлористого водорода, для которого характерна серия полос поглощения в области 2600—3070 cm^{-1} .

В отличие от спектра газообразных продуктов деструкции эластомера II [3], в данном спектре нет полосы поглощения 1035 cm^{-1} , характерной для валентного колебания Si-F в молекуле SiF₄. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе термической обработки эластомера I не происходит отщепления от полимерной цепи фтористого водорода.

Отрыв молекул HCl от полимера при термической деструкции возможен только в том случае, когда присоединение винилиденфторида к трифторхлорэтилену в процессе полимеризации происходит следу-

* Сополимер трифторхлорэтилена со фтористым винилиденом.

ющим образом:



Если бы фтористый винилиден присоединялся к трифторхлорэтилену также и другим концом



как это утверждают авторы работы [4], то при термической деструкции полимера должен отщепляться FCl .

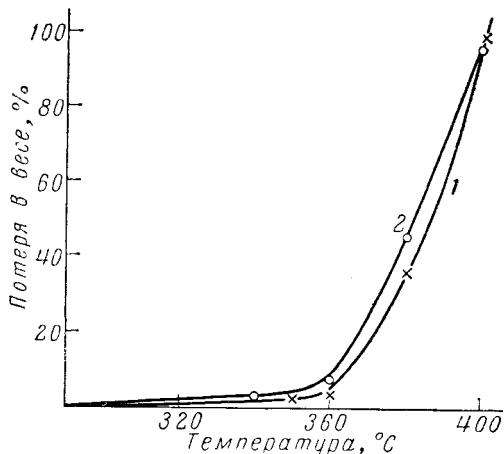


Рис. 1

Потеря в весе эластомера типа Kel-F, {после нагревания вакууме в течение 2 час. При различных температурах:

1 — сополимер I, 2 — сополимер II

Известно [6], что FCl реагирует со всеми металлами, даже золото и платина вступают с ним в реакцию при незначительном нагревании. Однако по отношению к FCl устойчиво стекло пирекс. Учитывая это обстоятельство, нами были проведены опыты по разложению эластомера типа Kel-F в аппаратуре из стекла пирекс. В ИК-спектре поглощения полученных при этом газообразных продуктов деструкции эластомера I не было обнаружено полос поглощения, характерных для FCl [7]. Следует указать, что в по-

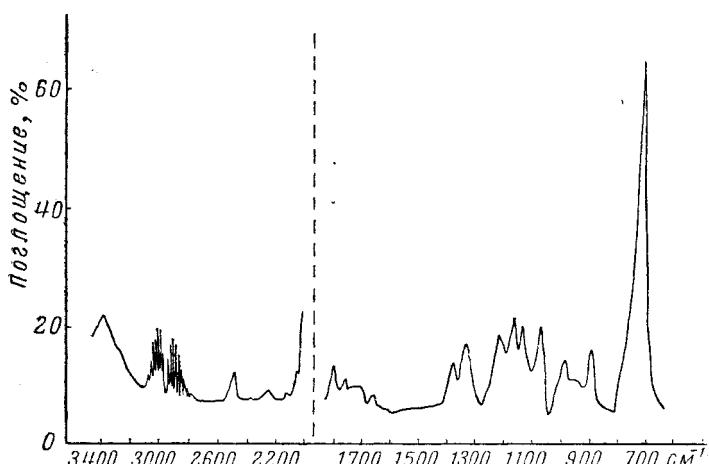


Рис. 2
ИК-спектр поглощения газообразных продуктов термической деструкции эластомера I (380° , 3 часа).

следнем случае, во избежание взаимодействия и Cl с окончаниями газовой кюветы (с KBr), последние изолировали тонкой пленкой из тefлона. Следовательно, преобладающей структурой в эластомере типа Kel-F является структура I. Структура II или совсем отсутствует в полимере, или удельный вес ее очень мал.

Известно [7—9], что полимеры с сопряженными двойными связями дают спектр* электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — узкий синглет, свидетельствующий о делокализации π-электрона по цепи сопряжения. Исходя из этого, представлялось целесообразным снять спектры ЭПР фторсодержащих полимерных остатков и продуктов деструкции.

Проведенное исследование показало, что исходные образцы фторсодержащих эластомеров типа Kel-F и вайтон А не дают спектров ЭПР, что указывает на отсутствие парамагнитных свойств полимера.

В полимерном остатке, полученным после нагревания эластомера в вакууме при 270° в течение 12, 14 и 30 час., наблюдается спектр ЭПР — синглет шириной 5 эрстед. С увеличением времени нагревания форма сигнала и ширина линии не меняются. Эти данные свидетельствуют о том, что в ходе нагревания полимера в вакууме при 270° растет число сопряженных двойных связей, но полимерная цепочка еще сохраняется.

В спектре полимерного остатка, подвергавшегося термической обработке при 380° в течение 3 час., наблюдается уменьшение ширины линии до 4,35 эрстед (см. рис. 3), что связано, вероятно, с уменьшением длины полимерной цепи в результате деструкции. Обменная частота делокализации электрона увеличивается и линияуживается.

«Высокомолекулярные» продукты деструкции, полученные при нагревании эластомера в вакууме при 380° в течение 5 час., давали сигнал шириной 4,18 эрстед. Число парамагнитных частиц в исследуемых образцах дается в таблице.

Таким образом, спектры ЭПР полимерных остатков и «высокомолекулярных» продуктов термической деструкции свидетельствуют о наличии в этих веществах неспаренных электронов, делокализованных по цепи сопряжения.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, изложенные в первых двух сообщениях [1,2], показали наличие двух температурных областей: первой — от 200 до 300°, второй — выше 300°, в которых термический распад полимера протекает различно.

В области температур 200—300° в вакууме наблюдается выделение из очищенного полимера только галоидводородов и низкомолекулярной жидкости. Из неочищенного эластомера в тех же условиях выделяются также твердые частицы, представляющие собой низкомолекулярные фракции полимера, которые конденсируются в ходе нагревания его на стенах сосуда в виде белого налета.

ИК-спектр поглощения низкомолекулярных продуктов деструкции полимера при 290 и 380°, а также элементарный анализ их, показали нали-

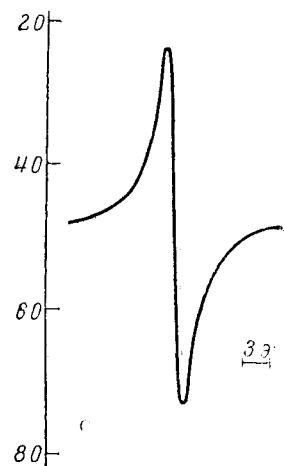


Рис. 3
Спектр электронного парамагнитного резонанса полимерного остатка, прогревавшегося в вакууме при 380° в течение 3 час.

* Снятие спектров на радиоспектрометре ЭПР-2 в ИХФ АН СССР, а также определение числа парамагнитных частиц производилось Т. С. Федосеевой.

чие в этих веществах фтор- и хлорсодержащих углеводородов, включающих кислородные группы.

Возникает вопрос, каким образом попадает кислород в исходный полимер? Небольшое количество кислорода, углеводородов, фтор- и хлорсодержащих примесей допускается в исходных мономерах (в хлортрифторэтилене и фтористом винилидене). Это обстоятельство не может не привести к получению фторсополимеров, содержащих кислородные группы, различные углеводородные, фтор- и хлорпроизводные фрагменты (включения в цепи).

Незначительное количество кислорода может оставаться в полимере в растворенном состоянии после его эвакуации на высоковакуумной установке. Этот кислород при нагревании полимера при невысоких температурах будет действовать в первую очередь на углеводородные фрагменты.

Число парамагнитных частиц в исследуемых веществах, определенное при помощи спектров ЭИР

Навеска вещества, г	Время нагревания, часы	Температура нагревания полимера, °С	Ширина линии, эрстеды	Число парамагнитных частиц	
				на навеску	на 1 г вещества
0,0947	12	270	5,04	$0,6 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
0,0660	14	270	5,04	$0,65 \cdot 10^{14}$	$0,98 \cdot 10^{15}$
0,0695	30	270	5,04	$3,23 \cdot 10^{14}$	$4,64 \cdot 10^{15}$
0,0675	3	380	4,35	$3,04 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{15}$
0,1942	5*	380	4,18	$3 \cdot 10^{16}$	$1,54 \cdot 10^{17}$
—	—	—	—	$1 \cdot 10^{16}$	—

* Высокомолекулярные продукты деструкции.

Следовательно, кислородные группы и углеводородные включения в цепи эластомера типа Kel-F представляют собой слабые места, по которым начинается распад полимерных цепей в вакууме при сравнительно невысоких температурах.

Первоначальный акт распада полимерной цепи представляет собой инициирование. Возникающие на этой стадии полимерные радикалы способствуют отщеплению галоидоводородов от хлор- и фторсодержащих фрагментов, а затем и от самой полимерной цепочки. Поэтому в первые 3—4 часа нагревания полимера в области температур 200—300° скорость реакции отщепления галоидоводородов от полимера больше, а энергия активации меньше, чем в последующее время, когда устанавливается постоянная скорость процесса. Энергия активации реакций отрыва HCl и HF на этой стадии составляет соответственно 29 и 34 ккал/моль. Кислородные группы и углеводородные включения способствуют выделению галоидоводородов, при этом проявляются полярные свойства фторсополимера.

При нагревании до 300° от полимера преимущественно отщепляется HCl. Отщепление галоидоводородов сопровождается образованием сопряженных двойных связей, что приводит к изменению окраски полимера. Было замечено, что за одно и то же время нагревания при 280 и 290° даже в пределах одного и того же полимерного кусочка окраска изменяется от светло-коричневой до темно-коричневой. Этот факт говорит о неравномерном протекании процесса отщепления галоидоводородов и, следовательно, о беспорядочном расположении указанных включений по цепи. Число слабых мест в цепи эластомера типа Kel-F, по которым идет первоначальный распад, весьма ограничено. К тому же в первые 2—3 часа нагревания полимера в вакууме при 200, 250° и выше наблюдается незначительное «сшивание» его, связанное с наличием в полимере незначи-

тельных количеств кислорода. Поэтому текучесть или условный модуль образцов, нагревавшихся в области температур 200—290°, практически не отличается от условного модуля исходных полимерных образцов. Следовательно, в первой температурной области нагревания (от 200 до 300°) полимерные цепи в основном еще сохраняются.

Во второй температурной области (от 300 до 400°) наблюдается глубокий распад полимерных цепей. При 300° после 15—20 часов нагревания полимерный образец растекается, превращаясь в вязкую массу черного цвета. При этой температуре условный модуль и удельная вязкость растворов полимера, нагревавшегося в вакууме, падает вследствие распада C—C-связей основной цепи.

При температурах выше 300° термическая деструкция эластомера типа Kel-F сопровождается выделением из полимера «высокомолекулярных», низкомолекулярных и газообразных продуктов. Тот факт, что мономерные вещества почти отсутствуют в продуктах деструкции полимера, свидетельствует о том, что реакции деполимеризации практически не протекают при термической деструкции эластомера.

Низкое значение величины энергии активации термической деструкции (53 вместо 97 ккал/моль) в области 340—380°, вычисленной по скорости изменения в весе полимера, указывает на то, что распад полимерных цепей не представляет собой простого мономолекулярного процесса.

Наличие неспаренных электронов в полимерном остатке и в высокомолекулярных продуктах деструкции указывает на радикальный характер реакций, протекающих при термической деструкции эластомера типа Kel-F.

Полимерные радикалы, возникающие на начальной стадии распада эластомера, способны к продолжению цепной реакции распада путем передачи цепи с участием атомов хлора и водорода. Протеканию этих реакций способствует жидкостное состояние, в котором находится полимер при высоких температурах. Падение удельной вязкости растворов полимера и, следовательно, молекулярного веса его при 300°, когда высокомолекулярные продукты деструкции не выделяются, свидетельствует о протекании реакций передачи цепи межмолекулярного типа с образованием нелетучих продуктов деструкции.

Наблюдаемое при температурах выше 320° увеличение энергии активации реакций образования HCl и HF (на 15 ккал/моль) по сравнению с областью температур 250—300° связано с отрывом от полимера не только HCl и HF, но и F₂.

Образование галоидводородов и галоидов, а также высокомолекулярных продуктов деструкции может происходить благодаря перемещению свободной валентности радикала по полимерной цепи. При этом возможны в основном 2 случая: 1) свободная валентность на пути перемещения встречает включения иного характера, чем самая полимерная цепь, в результате чего происходит разрыв цепи с образованием нового радикала и обрыв цепи с двойной связью на конце. Наличие в высокомолекулярных продуктах деструкции концевых двойных связей типа ~CH=CH₂, обнаруженных при помощи ИК-спектров поглощения, подтверждает этот путь распада; 2) когда недалеко от перемещающейся валентности происходит разрыв C—C-связи в результате протекания акта межмолекулярной передачи цепи. В этом случае полимерный остаток или / и «высокомолекулярные» продукты деструкции должны содержать неспаренные электроны, что подтверждается спектрами ЭПР.

Термическая деструкция эластомера типа Kel-F сопровождается структурированием полимерных обрывков. Этот процесс интенсивно развивается после 20—25 %-ной деструкции. Структурирование протекает, вероятно, с участием двойных связей, а также в результате рекомбинации полимерных обрывков.

Резюмируя, можно сказать, что термический распад эластомера типа Kel-F развивается, вероятно, по радикально-цепному механизму. При этом

не исключена возможность протекания реакций ионного типа вследствие кислородных групп и углеводородных включений в полимерной цепи.

Было обнаружено [2, 10], что на поведение резин из фторсополимеров существенное влияние оказывают природа металлической подложки, стекла, некоторые окислы металлов, а также органические вещества. Во всех этих случаях наблюдается резкое возрастание скорости выделения галоидоводородов и галоидов, что связано с проявлением полярных свойств фторсополимера.

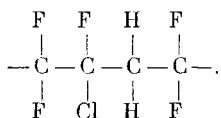
Учитывая эти факты, можно считать, что радикальный процесс термического распада резин из фторсополимеров имеет в еще большей степени ионный характер.

Выходы

1. Изучение поведения эластомера типа Kel-F в вакууме при высоких температурах показало, что относительная термическая стабильность этого полимера практически не меняется с увеличением содержания винилиденфторида.

2. При помощи спектров электронного парамагнитного резонанса обнаружено наличие в полимерных остатках и в «высокомолекулярных» продуктах деструкции неспаренных электронов, делокализованных по цепи сопряжения.

3. По характеру отщепляющихся галоидоводородов и галоидов при термической деструкции эластомера типа Kel-F установлено преобладание в нем структуры:



4. Дано описание наиболее вероятного радикально-цепного механизма термического распада эластомера типа Kel-F в области 200—400°.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Дегтева, Высокомолек. соед., 3, 671, 1961.
2. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузминский, Высокомолек. соед., 5, 378, 1963.
3. W. W. Wright, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 88.
4. Л. И. Любимов, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, А. В. Грибачева, А. Ф. Вареник, Высокомолек. соед., 3, 1511, 1961.
5. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганические соединения, Госхимиздат, М., 1956.
6. А. Н. Nielsen, E. A. Jones, J. Chem. Phys., 19, 1117, 1951.
7. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 372.
8. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
9. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.
10. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1647, 1959.

MECHANISM OF THE THERMAL DEGRADATION OF ELASTOMER[†] OF THE TYPE Kel-F IN THE TEMPERATURE REGION OF 200—380°. IV[‡]

T. G. Degtova, I. M. Sedova, A. S. Kuzminskii[§]

Summary

The relative thermal stability in vacuum of elastomer of the type Kel-F in the temperature range 300—400° is independent of the vinylidene fluoride content of the copolymer. The electron paramagnetic resonance spectrum of the polymeric residue of «high molecular» degradation products is a narrow singlet, bearing evidence of the presence of unpaired electrons in these substances, delocalized along the conjugation chain. The most probable radical-chain mechanism of the thermal degradation of the Kel-F type elastomer in the temperature region 250—400° has been described.