

536.495 + 678.743

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛАСТОМЕРА
ТИПА Kel-F* ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 300°. II

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

Настоящая работа является продолжением ранее предпринятого нами исследования, посвященного изучению термической и термоокислительной деструкции фторсодержащих эластомеров. В работе [1] было исследовано поведение преимущественно эластомера типа Kel-F в области температур 200—300°.

В литературе появились работы [2], в которых большое внимание уделяется относительной термической стабильности фторсодержащих полимеров в вакууме и в кислороде. Для ряда полимеров рассчитана полная энергия активации термической деструкции. Однако этих данных еще недостаточно, чтобы судить о механизме распада фторсополимеров при высоких температурах.

Задача данной работы сводилась к изучению термической деструкции эластомера типа Kel-F при температурах выше 300°. В этом сообщении уделяется внимание главным образом выяснению основных кинетических закономерностей и установлению энергетических характеристик процесса деструкции эластомера типа Kel-F. Результаты изучения различных продуктов термической деструкции этого полимера с помощью ИК-спектров поглощения и механизм процесса будут даны позже.

Методическая часть

Для выделения и улавливания продуктов термической деструкции фторсодержащих полимеров при температурах выше 300° была использована в основном та же аппаратура, что и в работе [1], только в этом случае гребенку изготавливали с одним отводом и реакционная ампула была несколько иной конструкции (см. рис. 1).

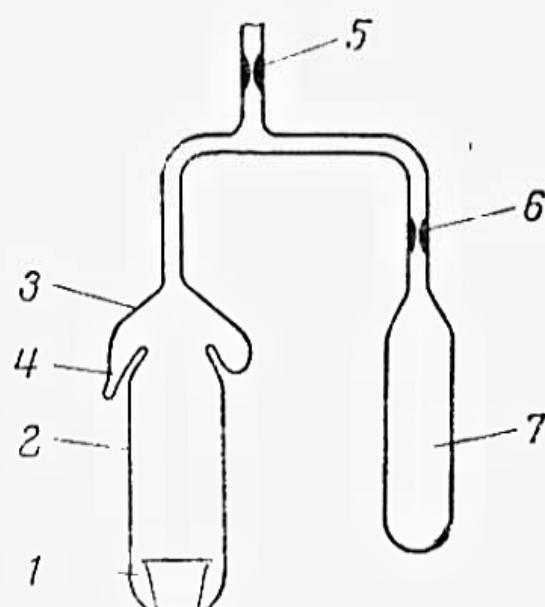


Рис. 1. Реакционная ампула:
1 — платиновый тигель, 2 — реакционная ампула, 3 — бортик для улавливания высокомолекулярных продуктов деструкции, 4 — отвод (трубка для сбора этих продуктов), 5 — 6 — перетяжки, 7 — ловушка для улавливания легколетучих продуктов деструкции

Для постановки опыта в ампулу помещали платиновый тигель с павеской полимера в 1 г, после чего ее припаивали к гребенке. Тигель плотно закрывали крышкой,

* Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

снабженной отверстиями, которые были сделаны таким образом, чтобы кусочки полимера не проскакивали через них при припаивании ампулы, а образующиеся продукты деструкции могли свободно улетучиваться из реакционной зоны. Гребенку припаивали к насосу Ленгмюра, откачивали, отпаивали по перетяжке 5 и помещали в нагревательную печь. Легколетучие продукты деструкции (газообразные вещества и «низкомолекулярную» жидкость) собирали в ампулу 7, охлажденную жидким азотом. «Высокомолекулярные» продукты* деструкции эластомера конденсировались во время опыта в верхней части реакционной ампулы, выступающей над печкой. Охлаждаясь, эти продукты стекали по стенкам преимущественно в специально сделанный бортик 3 и отвод 4, что значительно облегчало дальнейшую работу с ними. По окончании опыта ампулу 7 отпаивали по перетяжке 6.

Для определения количества «высокомолекулярных» продуктов деструкции ампулу 2 вскрывали, разрезали на 2—3 части и взвешивали на аналитических весах. Затем их помещали на сутки в ацетон для растворения продуктов деструкции, мыли, сушили, снова взвешивали и по разности весов определяли количество «высокомолекулярных» продуктов деструкции.

Определение количества газообразных веществ (исключая HCl и HF) и низкомолекулярных продуктов деструкции сводилось к тому, что ампулу 7 в запаянном виде взвешивали, предварительно сделав на конце ее надпил, вскрывали и оставляли на несколько часов под тягой. После того как газообразные продукты улетучивались, ампулу снова взвешивали и по разности весов находили количество газообразных веществ вместе с HCl и HF. Зная содержание выделившихся галоидоводородов в параллельном опыте за то же время нагревания, можно определить количество газообразных веществ помимо HCl и HF.

Количество низкомолекулярных продуктов определяли по разности весов вскрытой ампулы 7 с этими продуктами и без них.

Об убыли в весе полимера в ходе термической деструкции судили по разности весов платинового тигля с навеской полимера до и после нагревания.

Определение молекуларного веса «высокомолекулярных» продуктов деструкции методом криоскопии производили на приборе, описание которого, а также расчетная формула даны в монографии [3]. В качестве растворителя была использована ледяная уксусная кислота, температура замерзания которой колебалась от 15,9 до 16,3°. Во избежание ассоциации растворенных продуктов, концентрация растворов составляла около 0,4—0,6 вес. %. В ходе определения молекуларного веса температуру в термостате поддерживали в пределах 8—8,5°.

Результаты исследования и их обсуждение

Первоначально опыты по разложению эластомера типа Kel-F в вакууме при температурах выше 300° проводили в условиях соприкосновения навески полимера со стеклом в реакционной зоне. Результаты этих опытов ** при 320, 340 и 360° приведены на рис. 2. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при температурах выше 300° HF отщепляется от полимера значительно больше, чем HCl. Так, за 35 час. нагревания в вакууме при 360° из эластомера типа Kel-F было выделено 30 вес. % HF и 11,5 вес. % HCl; это означает, что на 1 моль отщепившегося HCl приходится 5 молей HF. Для данного сополимера теоретически возможно отщепление только 3 молей HF на 1 моль HCl.

Следовательно, при температурах выше 300° отщепляется от эластомера типа Kel-F не только HF и HCl, но и F₂. Было замечено, что при контакте полимера со стеклом в реакционной зоне убыль в весе его значительно меньше, чем общее количество летучих ***, собранных в ампуле 7. При сжигании полимерного остатка с целью определения элементарного состава было установлено наличие в нем кремния. Следовательно, в реакционной зоне при нагревании полимера в вакууме происходит взаимодействие его со стеклом, поэтому наблюдаемая убыль в весе полимера значительно меньше действительной.

Результаты опыта по разложению в платиновом тигле эластомера, содержащего раздробленное в порошок стекло****, показали, что послед-

* Эти продукты были названы нами «высокомолекулярными» потому, что они представляют собой высокомолекулярные вещества по сравнению с продуктами деструкции, собранными в ампуле 7.

** В этих и всех предыдущих данных обнаруживаемое количество хлор- и фтор-ионов рассчитывали на HCl и HF, методика определения которых дана в работе [1].

*** При этом учитывали возможность взаимодействия HF со стеклом.

**** Порошок вводили в полимер на холодных вальцах.

нее значительно увеличивает количество отщепляющихся от полимера галоидоводородов (рис. 3). Принимая во внимание этот факт, дальнейшие опыты по разложению фторсополимеров при температурах выше 300° проводили только в платиновом тигле, запаянном в стеклянную ампулу с гребенкой для улавливания легколетучих веществ (см. рис. 1).

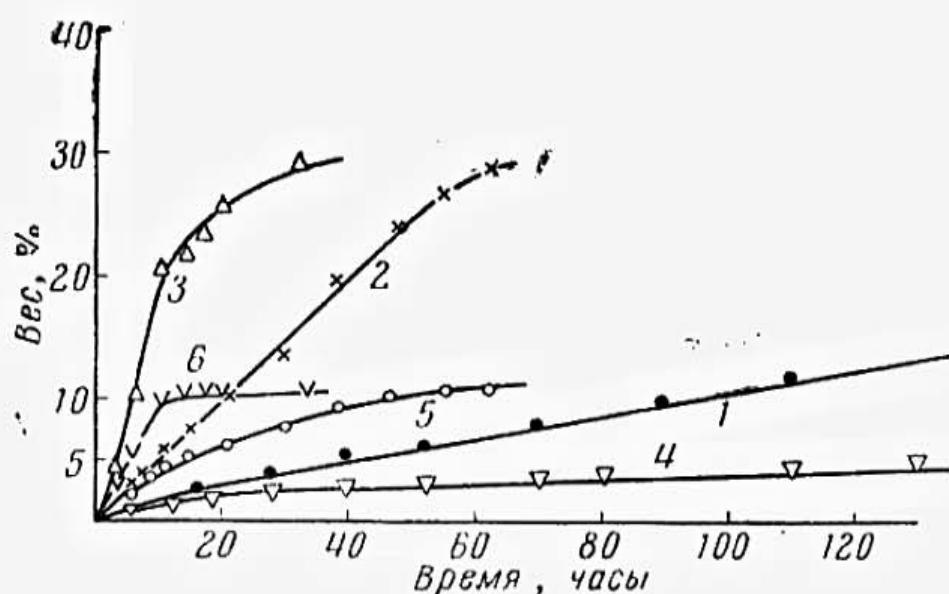


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика выделения галоидоводородов из эластомера типа Kel-F при различных температурах:

1 — HF, 320°; 2 — HF, 340°; 3 — HF, 360°; 4 — HCl, 320°; 5 — HCl, 340°; 6 — HCl, 360°

Рис. 3. Влияние стекла на выделение галоидоводородов из эластомера типа Kel-F при 340° в вакууме

Из полимера, не содержащего стекла: 1 — HF, 2 — HCl; из полимера, содержащего 10 вес. ч. стекла: 3 — HCl, 4 — HF

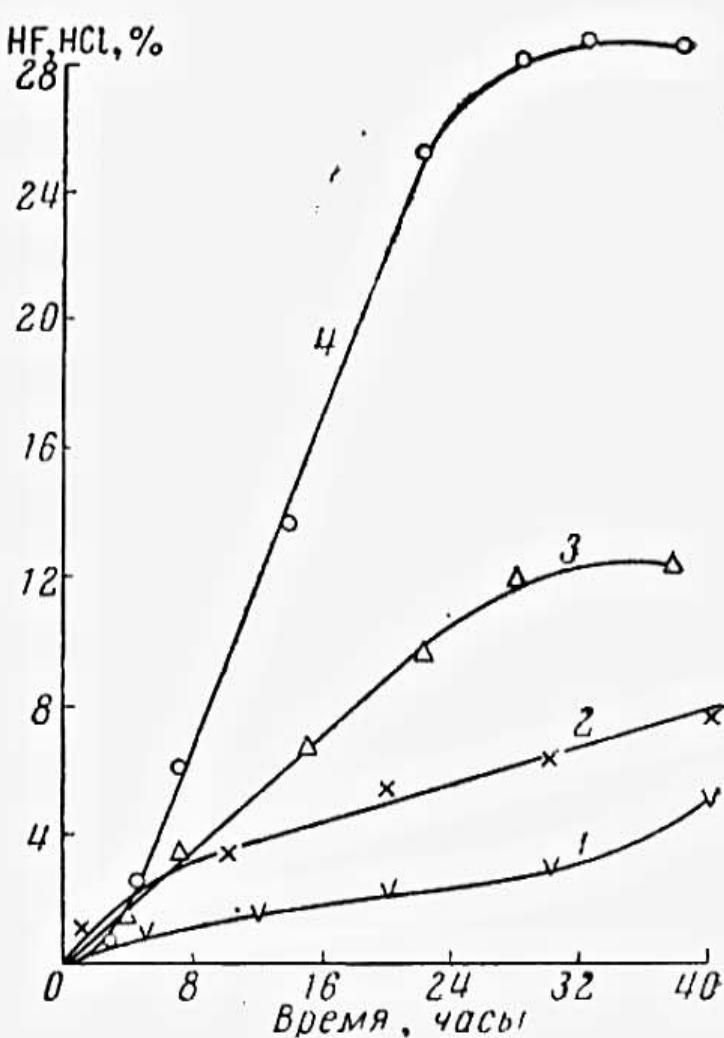


Рис. 3

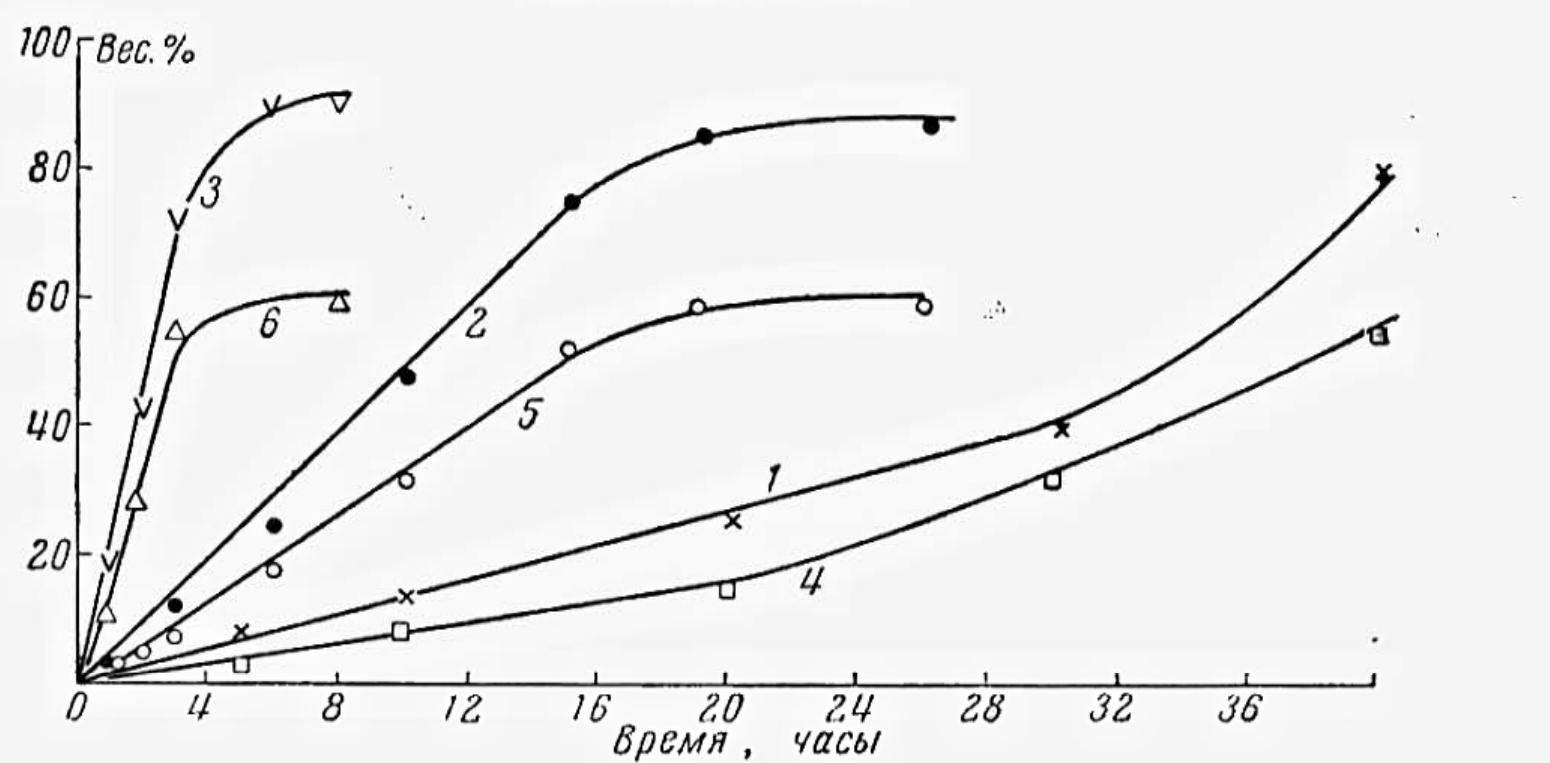


Рис. 4. Изменение в весе при термической деструкции эластомера типа Kel-F и накопление «высокомолекулярных» продуктов деструкции в ходе этого процесса при различных температурах

Убыль в весе: 1 — 340°, 2 — 360°, 3 — 380°; выход «высокомолекулярных» продуктов: 4 — 340°, 5 — 360°, 6 — 380°

Следует заметить, что применение платинового тигля не исключает возможности взаимодействия выделяющегося из полимера HF со стеклянной аппаратурой.

Экспериментальные данные, характеризующие термическую деструкцию полимера по убыли в весе при температурах 340, 360 и 380°, представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, термическая деструкция полимера * в течение продолжительного времени протекает с постоянной скоростью и только после 85—90% деструкции скорость процесса резко снижается. Постоянная скорость термического разложения полимера свидетельствует о нулевом порядке реакции, но этот порядок, как следует из дальнейших экспериментальных данных, только кажущийся. Скорость термической деструкции эластомера типа Kel-F возрастает с температурой по закону Аррениуса. Рассчитанная графически (рис. 5) величина эффективной энергии активации термической деструкции полимера в указанном диапазоне температур составляет 53 ккал/моль, что согласуется с литературными данными. Низкое значение величины эффективной энергии активации термической деструкции фторсополимера (53 ккал/моль вместо 97) свидетельствует о том, что распад полимерных цепей не является простым мономолекулярным процессом.

Выделяющиеся в процессе термического распада полимера «высокомолекулярные» продукты деструкции представляют собой вязкую темно-коричневую массу. Скорость выделения этих продуктов из полимера в течение значительного промежутка времени сохраняется также постоянной

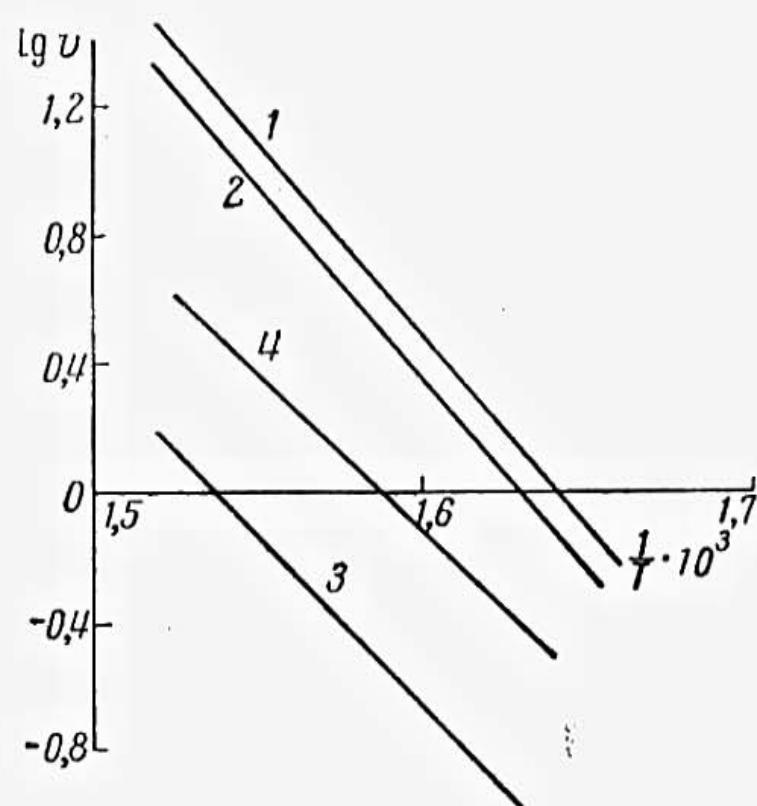


Рис. 5. Зависимость $\lg v$ от $1/T$:

1 — для общей термической деструкции; 2 — для отщепления высокомолекулярных продуктов деструкции; 3 — для реакции отщепления HF; 4 — для реакции отщепления HCl

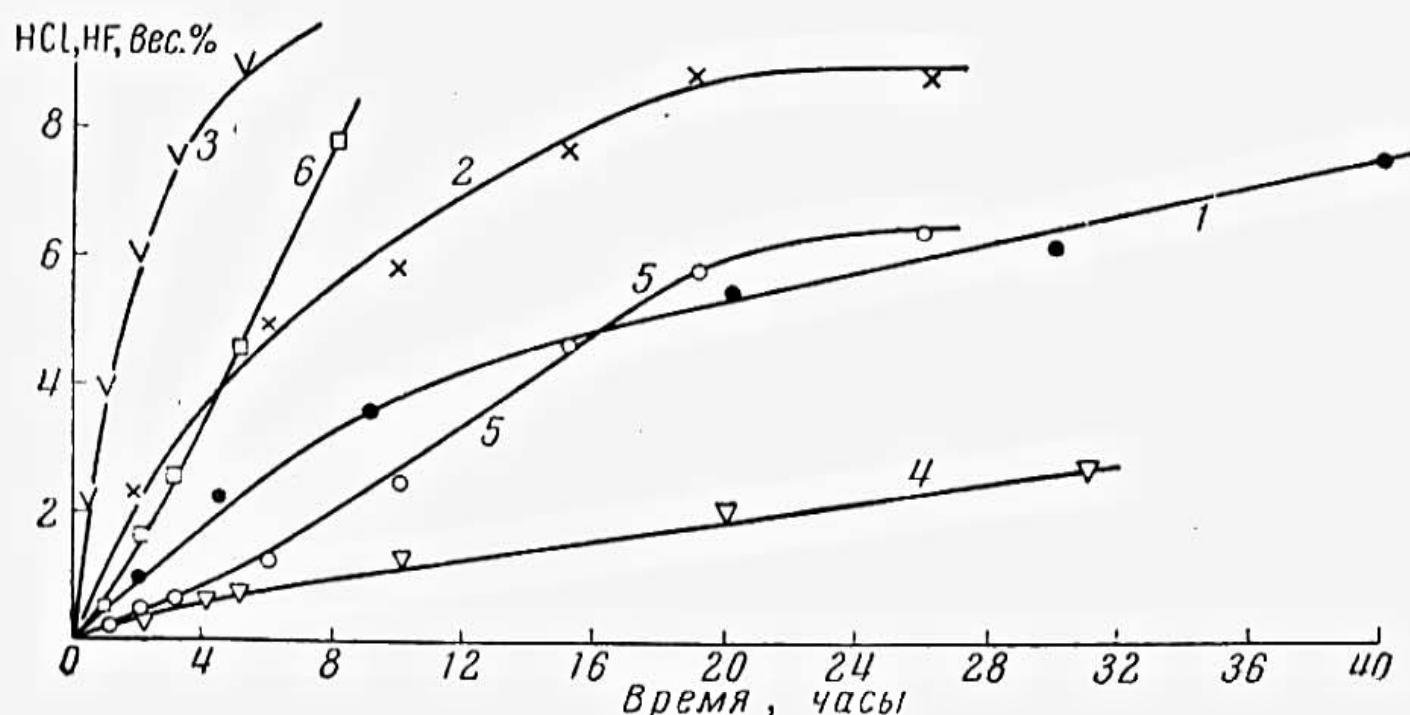


Рис. 6. Кинетика выделения галоидоводородов из эластомера типа Kel-F в вакууме при различных температурах:
HCl: 1 — 340°, 2 — 360°, 3 — 380°; HF: 4 — 340°, 5 — 360°, 6 — 380°

(см. рис. 4). Величина эффективной энергии активации реакции образования «высокомолекулярных» продуктов деструкции равна также 53 ккал/моль. Средний молекулярный вес этих продуктов деструкции составляет величину порядка 490.

* Улетучивание рассчитывалось в % от исходной навески полимера.

Представляло интерес снять кинетические кривые выделения галоидоводородов при разложении эластомера типа Kel-F на платиновой подложке. Соответствующие кривые даны на рис. 6. Представленные данные (см. кривые 1—3) показывают, что в ходе термической деструкции полимера скорость отщепления HCl постоянна только на очень ограниченном начальном отрезке времени (1, 2, 4 часа при 380, 360 и 340° соответственно), а затем скорость процесса непрерывно уменьшается. Энергия активации реакции отщепления HCl от полимера, рассчитанная по максимальным начальным скоростям, составляет около 46 ккал/моль (см. рис. 5). Иная картина наблюдается при рассмотрении кинетики выделения HF. В этом случае скорость реакции возрастает от начала опыта и достигает максимальной постоянной величины на среднем отрезке кинетической кривой (см. рис. 6, кривые 4—6). Энергия активации отщепления HF, рассчитанная графически (см. рис. 5) по скорости на стационарном отрезке кривой, равна примерно 50 ккал/моль.

Таким образом, в диапазоне температур 340—380° энергия активации реакций отщепления HCl и HF увеличивается примерно на 15 ккал/моль по сравнению с областью температур 250—300°. Это обстоятельство, вероятно, связано с отщеплением от полимера молекулы F₂ и образованием системы сопряженных двойных связей.

Следует заметить, что при разложении полимера на платиновой подложке даже при больших степенях деструкции (порядка 90%) на 1 моль отщепившегося HCl при 380° приходится только 1,6 моля HF.

Помимо HCl и HF и продуктов взаимодействия последнего со стеклом, в ампуле 7, как указывалось выше, конденсируется низкомолекулярная жидкость желтоватого цвета. Необходимо было установить, содержатся ли в этой ампуле какие-либо другие газообразные вещества, кроме указанных, и в каком количестве.

Количество газообразных веществ оценивали двумя различными путями: 1) по взвешиванию ампулы 7, как указано выше, и 2) по балансу (убыль в весе минус количество высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ, а также галоидоводородов с учетом взаимодействия HF со стеклом). Второй путь включает больше погрешностей, связанных главным образом с возможными потерями микрокусочков стекла при разрезе ампулы 2 на части при определении количества «высокомолекулярных» продуктов деструкции. Результаты соответствующих определений показали, что газообразные вещества (помимо HCl, HF и продуктов взаимодействия его со стеклом) содержатся в ампуле 7 в количестве 1—3 вес. %.

Представлялось целесообразным определить величину энергии активации процесса образования низкомолекулярных продуктов термической деструкции (вместе с незначительным количеством газообразных веществ). Общее количество этих продуктов деструкции можно определить по разности: убыль в весе минус количество «высокомолекулярных» продуктов термической деструкции и галоидоводородов (HCl и HF, с учетом взаимодействия последнего со стеклом). Приведенные на рис. 7 данные показывают, что максимальное количество этих продуктов деструкции при 380, 360 и 340° составляет порядка 8—10 вес. %. Кинетические кривые выделения низкомолекулярных продуктов деструкции при 360 и 380° имеют не резко выраженную S-образную форму. Величина энергии активации образования их в интервале температур 340—360° равна 35 ккал/моль.

Следует указать, что в диапазоне температур 250—300° была получена большая величина энергии активации (46 ккал/моль) реакции образования низкомолекулярных летучих продуктов деструкции.

Структурные превращения эластомера при нагревании его в вакууме при 340° характеризовали по изменению удельной вязкости растворов полимера и растворимости его. Результаты этих определений представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что после 5 час. нагревания полимера в вакууме величина удельной вязкости растворов

уменьшается примерно в 5 раз. Эти данные свидетельствуют о том, что на начальной стадии нагревания в вакууме при 340° происходит преимущественно распад полимерных цепей.

Следует указать, что на ранней стадии нагревания, соответствующей 30 мин., в растворе полимера были обнаружены кусочки набухшего геля в незначительном количестве. Однако при более длительном нагревании (1, 2 и 5 час.) полимер был полностью растворим в ацетоне (см. рис. 8, кривая 2). После 10 час. нагревания наблюдается падение растворимости полимера, которое весьма интенсивно выражено уже после 16–18 час. нагревания, когда полимер деструктирован на 15–20%. К 40 часам на-

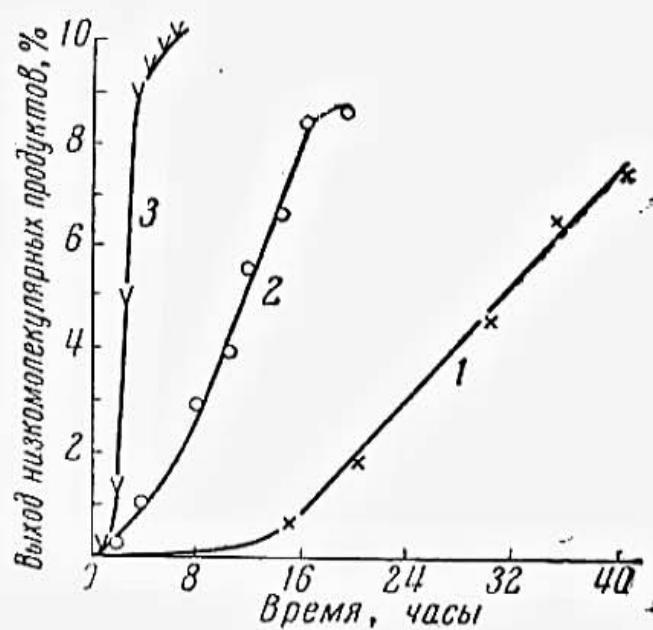


Рис. 7. Кинетика выделения низкомолекулярных продуктов деструкции эластомера типа Kel-F в вакууме при различных температурах:
1— 340° , 2— 360° , 3— 380°

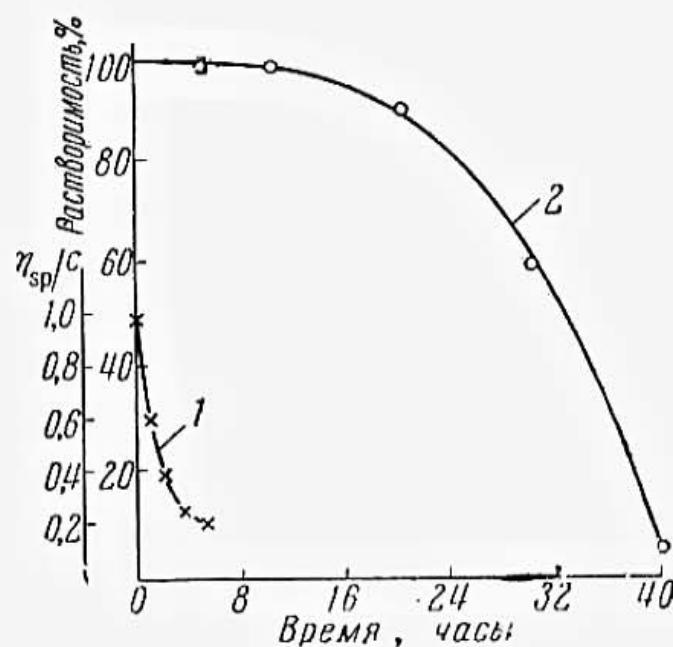


Рис. 8. Изменение растворимости и удельной вязкости растворов эластомера типа Kel-F после нагревания его в вакууме при 340° :
1 — удельная вязкость; 2 — растворимость

гревания полимерный остаток становится практически нерастворимым и представляет собой твердый спекшийся кусочек черного цвета с металлическим блеском. Интенсивное падение растворимости полимера в ходе термической деструкции его при 340° указывает на протекание процесса структурирования обрывков полимерных цепей.

На примере поливинилхлорида было установлено [4, 5], что структурирование полимерных цепей обусловлено трехмерной полимеризацией их с участием двойных связей, образующихся при отрыве HCl. Аналогичный механизм структурирования, вероятно, имеет место при термической деструкции эластомера типа Kel-F. На протекание этого процесса активное влияние может оказывать HF, как катализатор. Известно [6], что фтористый водород вызывает отверждение каучука и многих полимеров; под действием его полимеризуются многие масла и углеводороды, содержащие двойные связи.

Из приведенного экспериментального материала следует, что в области температур 340 – 380° в вакууме происходит глубокий распад эластомера типа Kel-F.

Тот факт, что в процессе распада полимера выделяется большое количество продуктов деструкции с большим молекулярным весом, чем мономерные вещества, свидетельствует, как известно [7], об образовании этих продуктов деструкции путем протекания реакций передачи цепи по радикально-цепному механизму.

Принимая во внимание полярность молекул фторсополимера и отщепляющегося от него при термическом распаде HF, можно предположить, что процесс деструкции эластомера типа Kel-F имеет радикально-ионный характер.

1. Изучение термической деструкции эластомера типа Kel-F в области температур 340—380° позволило определить величину эффективной энергии активации процесса, равную 53 ккал/моль.

2. Установлено, что при термическом распаде эластомера типа Kel-F образуются в подавляющем количестве «высокомолекулярные» продукты деструкции, средний молекулярный вес которых составляет 490. Эффективная энергия активации образования этих продуктов равна 53 ккал/моль.

3. Установлено, что при термической деструкции полимера выделяются продукты в количестве 8—10 %, представляющие собой подвижную низкомолекулярную жидкость, величина энергии активации образования которой составляет 35 ккал/моль.

4. Установлено, что при нагревании полимера выше 300° отщепляются галоидоводороды (HCl, HF) и фтор.

5. Замечено, что стекло значительно увеличивает скорость отщепления галоидоводородов от фторсодержащих эластомеров при температурах выше 300°.

6. Высказано предположение, что процесс деструкции эластомера типа Kel-F в вакууме имеет радикально-ионный характер.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
21 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Дегтева, Высокомолек. соед., 3, 671, 1961.
2. S. L. Madorsky, W. W. Wright, J. M. Virchall, R. N. Haszeblinе, Химия и технология полимеров, 1961, № 3, 82, 88, 133.
3. Б. М. Рыбак, Анализ нефти и нефтепродуктов, ч. II. Азнефть, Гостоптехиздат, 1948.
4. А. А. Берлин, И. И. Денкер, Ж. прикл. химии, 24, 308, 1951.
5. А. Л. Дринберг, А. М. Бочарова, Ж. прикл. химии, 26, 1056, 1953.
6. Фтор и его соединения, Изд. ин. лит., 1953, стр. 213, 237, 243.
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров. Изд. ин. лит., 1959 г.

THERMAL DEGRADATION OF THE FLUORINATED TYPE KEL-F ELASTOMER AT TEMPERATURES ABOVE 300°. II

T. G. Degteva, I. M. Sedova, A. S. Kuzminskii

Summary

The thermal degradation of the Kel-F type of elastomer in vacuum at temperatures above 300° has been investigated. It has been shown that heating the elastomer at 340, 360 and 380° is accompanied by formation of «high molecular», low molecular and gaseous degradation products, the last named consisting primarily of HCl and HF. Glass was found to catalyze the elimination of halohydrides and fluorine. The effective activation energy of the degradation reaction was calculated to be 53 kcal/mole. Of the above named degradation products only for the formation of the low molecular compound is a lower activation energy equal to 35 kcal/mole required. During the heating process the polymer undergoes fundamental structural changes. In the early stages mainly breakdown of the polymer chains is observed; after degradation to the extent of 15—20% at 340° has set in, intense structuration develops, leading to the formation of a solid insoluble polymer residue. It has been suggested that degradation of the type Kel-F elastomer in vacuum at temperatures above 300° is of a radical-ionic nature.
