

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

№ 9

Том V

УДК 678.01:54+678.743

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО
ЭЛАСТОМЕРА ТИПА Kel-F В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
250—360°. I

Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский

С развитием новой техники все большее значение приобретают теплостойкие эластомеры. Поэтому изучение окислительной деструкции фторсодержащих эластомеров при высоких температурах представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В работе Райта [1] изучалась относительная термическая стабильность эластомеров Kel-F с различным содержанием винилиденфторида при давлении кислорода в системе, равном 300 м.м рт. ст.

Задача данной работы сводилась к изучению процесса окисления очищенного эластомера типа Kel-F* в области температур 250—360°.

Методическая часть

Апаратура и методика. Для изучения кинетики окисления фторсополимеров при высоких температурах необходимо было создать окислительную установку. Для этого прежде всего нужно иметь представление о количестве газообразных продуктов, выделяющихся в процессе окисления эластомера. С этой целью нагревали 1 г полимера в реакционном сосуде, соединенном с большим U-образным манометром. Предварительно систему откачивали и заполняли кислородом до остаточного давления, равного 360 м.м рт. ст. Полученные при этом кинетические кривые изменения давления газа в системе при различных температурах даны на рис. 1, из которого видно, что в течение опыта происходит непрерывное увеличение давления в системе вследствие интенсивного выделения газообразных продуктов деструкции полимера. Поэтому для снятия кинетических кривых поглощения кислорода в ходе нагревания полимера была предусмотрена интенсивная циркуляция кислорода с улавливанием газообразных продуктов деструкции. Это достигалось путем изменения конструкции ранее применявшегося нами [2] циркуляционного насоса 19 и клапанов 18, а также путем уменьшения объема системы (до 300 мл) и определенным расположением циркуляционного устройства и реакционного сосуда, при котором газообразные продукты деструкции могли быстро уводиться из зоны реакции. Ловушки 12, в которых конденсировались летучие продукты деструкции, были неразъемными (см. рис. 2).

Реакционный и баростатный сосуды 13 и 14 на время опыта погружали в печи 16, заполненные смесью натриевых и калиевых солей азотистой и азотной кислот. Температуру в печах в ходе опыта поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Во время опыта необходимо поддерживать постоянным уровень кислорода в сосудах Дьюара. Для этого на ловушках перед погружением их в охлаждающий агент наносили красным карандашом черту и через каждые 5 мин. в течение опыта подливали в сосуды Дьюара хладоагент до этой черты. Замер поглощенного кислорода производили перед добавлением очередной порции жидкого кислорода. Для оценки ошибки в определении количества поглощенного полимером кислорода ставили глухой опыт, из которого следует, что при 300° за 10 час. изменение объема газа (O_2) составляет $\pm 1,5$ мл. За 10 час. окисления эластомера на стекле при 300° (навеска 2,5 г) поглощается примерно 75 мл кислорода. В этом случае ошибка в определении количества поглощенного полимером кислорода составляет около 3,5%.

* Эластомер содержал 47 вес. % трифторметилена и 53 вес. % фтористого винилидена.

Изучение кинетики выделения галоидоводородов при окислении фторполимеров проводилось на другой установке (см. рис. 3). Кислород из баллона осушали в колонках, заполненных прокаленным хлористым кальцием и аскаритом, а затем направляли в реакционный сосуд 4 через спираль 5, где он нагревался до заданной температуры. Выделяющиеся при нагревании фторсополимеров газообразные продукты деструкции уносились током кислорода в ловушки, которые или охлаждали жидким кислородом или заполняли водным раствором щелочи (0,1 н). Методики извлечения летучих веществ из ловушек и определения HCl и HF описаны в работе [3].

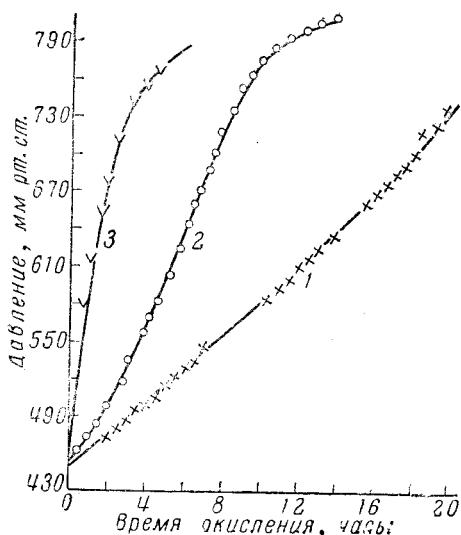


Рис. 1. Изменение давления при нагревании эластомера типа Kel-F в вакууме при различных температурах:

1 — 320°; 2 — 340°; 3 — 360°

ной установке. При этой температуре удалось снять только кинетику выделения галоидоводородов. Так, за 40 час. окисления эластомера при 250° выделилось около 0,3% HCl к 0,05% HF. Сравнивая эти данные с дан-

Результаты и их обсуждение

Для изучения процесса окисления эластомера типа Kel-F предполагалось прежде всего снятие кинетических кривых поглощения кислорода и выделения галоидоводородов в широком интервале температур. Нижним температурным пределом окисления выбрали 250°. Однако при этой температуре невозможно было замерить количество поглощенного кислорода, так как оно находится в пределах ошибки замера газа на окислитель-

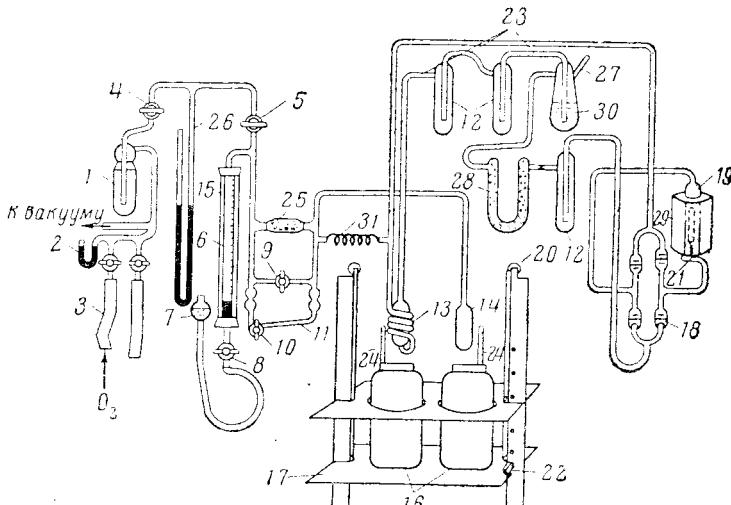


Рис. 2. Схема установки для окисления фторсополимеров при высоких температурах:

1, 12, — ловушки; 2, 26 — U-образные манометры; 4, 5, 8, 9, 10 — краны; 3 — резиновые шланги; 6 — бюретка; 7 — уравнитель; 11 — манометр Гюйгенса; 13 — реакционный сосуд; 14 — баростатный сосуд; 15 — стеклянная муфта; 16 — печи; 17 — подъемный столик; 18 — клапаны циркуляционного устройства; 19 — циркуляционный насос; 20 — подъемный механизм (система блоков); 21 — металлическая пружина; 22 — задвижка; 23 — перетяжки; 24 — термометры; 25 — трубка с золоченой пемзой; 26 — дрексель; 27 — отводная трубка для заполнения раствором PdCl₂; 28 — U-образная трубка с прокаленным хлористым кальцием; 29 — соленоид; 31 — стеклянная пружина

ными о выделении галоидоводородов из этого полимера и вакууме, можно сказать, что кислород активирует процесс отщепления HCl и HF. В отличие от вакуумных условий при нагревании полимерных образцов в ат-

атмосфере кислорода при 250° наблюдается увеличение текучести (см. рис. 4), что свидетельствует о протекании окислительной деструкции полимерных цепей. При 300° термическая деструкция полимера осложняется его окислением, поэтому текучесть полимерных образцов, прогревавшихся в кислороде, возрастает больше, чем прогретых в вакууме [4].

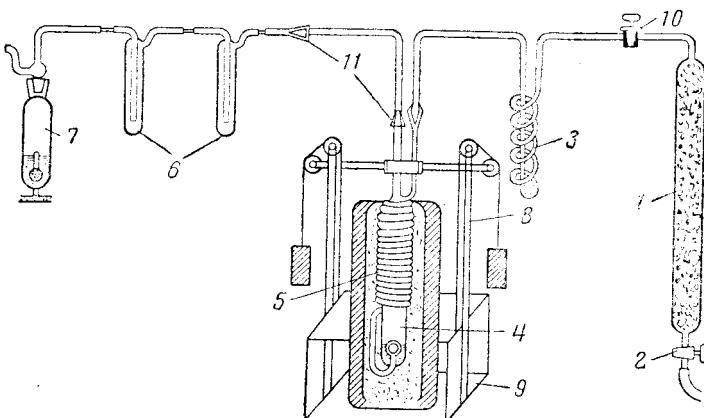
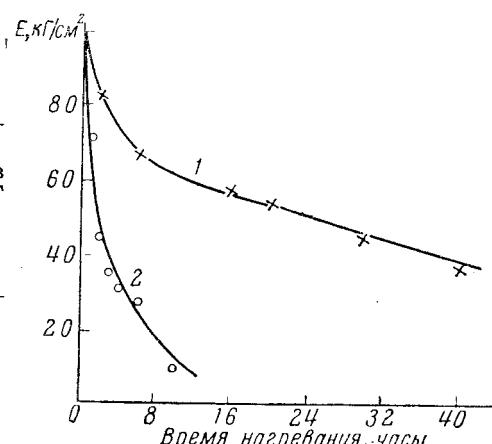


Рис. 3. Схема установки для улавливания галоидоводородов при нагревании фторсополимеров в атмосфере кислорода:

1 — колонка с прокаленным хлористым кальцием; 2, 10 — краны; 3 — змеевик; 4 — реакционный сосуд; 5 — спираль; 6 — ловушки; 7 — дрексы с водой; 8 — подъемный механизм; 9 — столик; 11 — шлифы

Рис. 4. Изменение условного модуля в ходе окисления эластомера типа Kel-F при различных температурах:

1 — 250° ; 2 — 300°



Было установлено, что кинетика окисления эластомеров типа Kel-F и вайтон на стекле может быть снята только при 300° и выше. Соответствующие кривые для эластомера типа Kel-F при $300, 320, 330$ и 340° приведены на рис. 5, а. Эффективная энергия активации реакции окисления полимера, вычисленная по скорости на стационарном участке кривой, в указанном интервале температур составляет 28 ккал/моль.

Кинетика выделения галоидоводородов в ходе окисления полимера на стекле описывается S-образными кривыми (см. рис. 6, а). Энергия активации, рассчитанная аналогичным образом для реакции отщепления HF, равна 20 ккал/моль, для HCl 16 ккал/моль. Тот факт, что на 1 моль выделившегося HCl приходится 4 моля HF, свидетельствует об отщеплении молекулы фтора от полимерной цепи в процессе окисления.

Учитывая факт взаимодействия эластомера со стеклом [4], были проведены опыты по окислению полимера в платиновом тигле при $300, 320$ и 340° . Соответствующие кривые поглощения кислорода представлены на рис. 5, б. Следует заметить, что форма кинетических кривых окисления

эластомера типа Kel-F ничем не отличается от соответствующих кривых окисления углеводородов. Энергия активации на начальной стадии окисления полимера (примерно до 20 мкл О₂ на 1 г полимера) составляет 39 ккал/моль, а в стадии развивающегося автокатализа 26 ккал/моль.

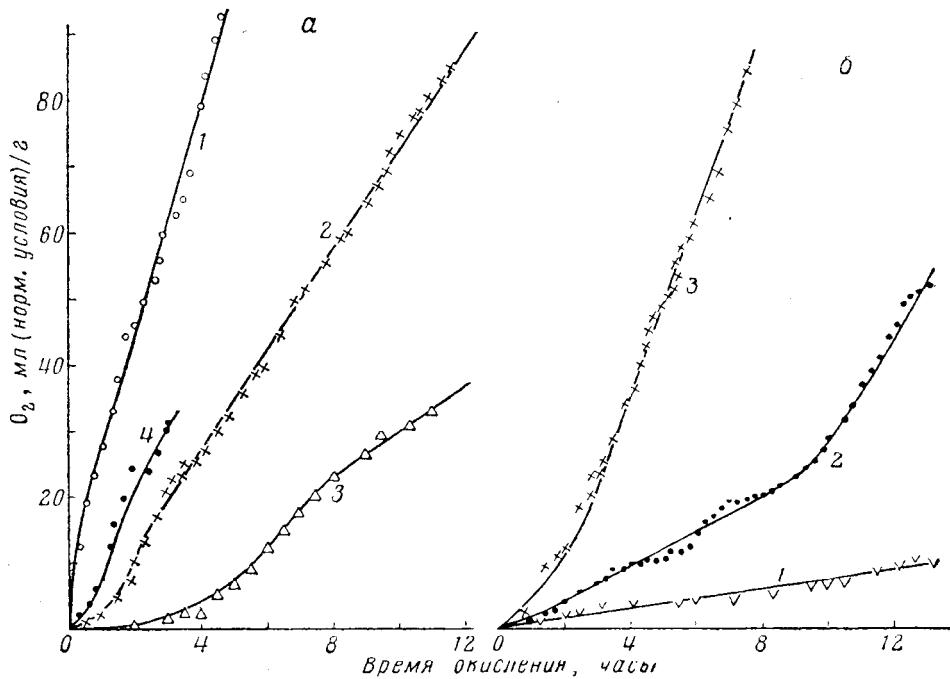


Рис. 5. Кинетика окисления эластомера типа Kel-F при различных температурах.

α — на стекле:
1 — 340°; 2 — 320°; 3 — 300°; 4 — 330°
β — на платине:
1 — 300°; 2 — 320°; 3 — 340°

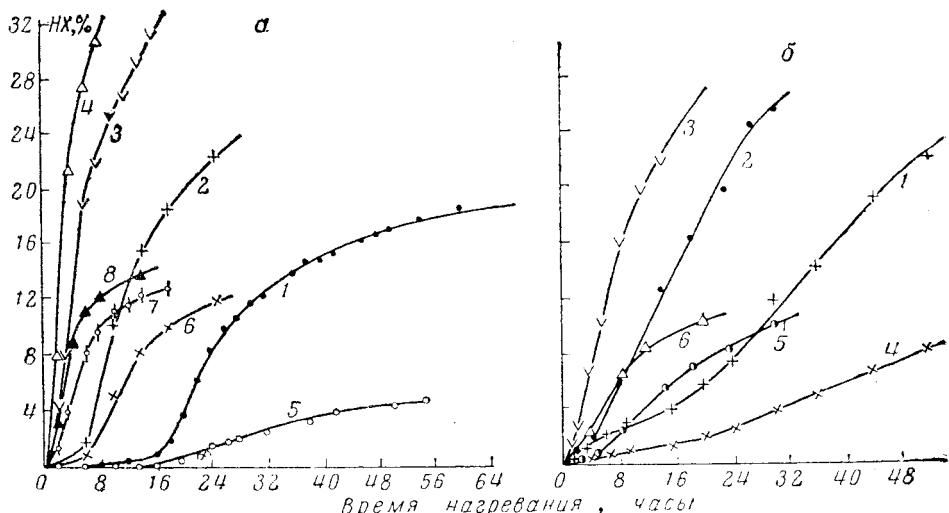


Рис. 6. Кинетика выделения галоидоводородов (НХ) из эластомера типа Kel-F при нагревании его в токе кислорода при различных температурах. *α* — на стекле:
HF: 1 — 280°; 2 — 300°; 3 — 320°; 4 — 340°; HCl: 5 — 280°; 6 — 300°; 7 — 320°; 8 — 340°
β — на платине:
HF: 1 — 320°; 2 — 340°; 3 — 360°; HCl: 4 — 320°; 5 — 340°; 6 — 360°

Кинетические кривые выделения галоидоводородов при окислении фторсополимера в платиновом тигле при тех же температурах даны на рис. 6, б. В этом случае величины энергий активации реакций отщепления HF и HCl очень близки между собой и равны соответственно 26,5 и 27,0 ккал/моль.

Таким образом, при контакте эластомера типа Kel-F со стеклом процессы отщепления от него галоидоводородов протекают со значительно меньшей энергией активации, чем на платине.

В процессе окисления эластомера на стекле выделялось до 2 вес. % окиси углерода. При проведении опытов на платине выделения черного осадка из растворов $PdCl_2$ в ходе окисления практически не наблюдалось.

Было обнаружено, что при окислении падает растворимость полимерного остатка в ацетоне, что свидетельствует о протекании процесса структурирования полимерных фрагментов.

Выводы

1. Создана аппаратура и разработаны методы для изучения кинетики выделения галоидоводородов и поглощения кислорода фторсодержащими полимерами при высоких температурах.

2. Сняты кинетические кривые выделения галоидоводородов и поглощения кислорода эластомером типа Kel-F в интервале температур 300—360° при контакте полимера со стеклом и с платиной.

3. Определена энергия активации реакций отщепления галоидоводородов и поглощения кислорода. При проведении опытов на стекле: $E_{окис} = 28$ ккал/моль; $E_{HCl} = 16$ ккал/моль; $E_{HF} = 20$ ккал/моль; на платине: в начальной стадии окисления $E_{окис} = 39$ ккал/моль, в стадии развивающегося автокатализа $E_{окис} = 26$ ккал/моль; $E_{HCl} = 27,0$ ккал/моль, $E_{HF} = 26,5$ ккал/моль.

4. Показано, что в интервале температур 250—300° поглощается незначительное количество кислорода, которое лежит в пределах ошибки замера на окислительной установке.

5. Установлено, что в отличие от вакуумных условий при прогреве полимера в кислороде при 250° происходит увеличение текучести вследствие окислительной деструкции полимерных цепей.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Wright, Химия и технол. полимеров, № 3, 88, 1961.
2. А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Коллоидн. ж., 9, 374, 1947.
3. Т. Г. Дегтева, Высокомолек. соед., 3, 671, 1961.
4. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 5, 378, 1963.

OXIDATIVE DEGRADATION OF THE FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER OF THE TYPE KEL-F IN THE TEMPERATURE RANGE 250—360°. I

T. G. Degteva, A. S. Kuzminskii

S u m m a r y

Kinetic oxidation curves of elastomer of the type Kel-F on contact with glass and platinum have been obtained for the temperature range 300—360°. The activation energies of hydrohalide (HCl and HF) removal from the polymer chain and of the oxygen uptake have been determined. In the case of the reaction on glass $E_{oxid} = 28$ kcal/mole, $E_{HCl} = 16$ kcal/mole and $E_{HF} = 20$ kcal/mole; on platinum: $E_{oxid} = 39$ kcal/mole in the initial stages of the oxidation reaction; and $E_{oxid} = 26$ kcal/mole, $E_{HCl} = 27$ kcal/mole and $E_{HF} = 26.5$ kcal/mole in the stage of developed autocatalysis.