

УДК 678.01:54

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ЭЛАСТОМЕРА ТИПА ВАЙТОН А
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 250—400°*Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, Х. А. Хамидов,
А. С. Кузьминский*

Эластомер типа Вайтон А, представляющий собой сополимер гексафторпропилена со фтористым винилиденом, применяется для изготовления теплостойких резиновых изделий, предназначенных для продолжительной работы в области температур 250—300° и кратковременно при более высоких температурах. В связи с этим представлялось целесообразным изучить химические изменения, происходящие с этим эластомером при нагревании его в вакууме в интервале температур 250—400°. Аппаратура для разложения эластомера, а также для выделения и улавливания продуктов термического распада его была использована в основном та же, что и в работах [1, 2].

Было обнаружено, что скорость реакции термического распада эластомера и характер образующихся продуктов зависят от температурной области. В области температур 250—320° наблюдается незначительное изменение в весе эластомера и выделение из него HF. На рис. 1, а представлены кинетические кривые изменения в весе для неочищенного эластомера* при температурах 250, 275, 300 и 320°. Как видно из рисунка, изменение в весе за 40 час. нагревания при 320° составляет всего $\sim 1\%$. Для очищенного эластомера изменение в весе и количество выделяющегося HF при одной и той же температуре и времени нагревания в два раза меньше.

Характер кинетических кривых выделения HF в области температур 250—300° аналогичен характеру кривых изменения в весе. Количество HF мало и при 320° составляет всего 0,1 вес. %. При температурах 250, 275° на поздних стадиях нагревания эластомер терял растворимость на 30—40 %, что указывает на частичное запывание его. При 300° и выше эластомер полностью растворим в ацетоне.

Величины энергий активации, рассчитанные по стационарному значению скорости изменения в весе и накопления HF в интервале температур 250—320°, составляют 23 ккал/моль. Низкое значение энергии активации свидетельствует о том, что в области температур 250—320° разрываются не C—C-связи макромолекул эластомера, а слабые связи или места. Такими слабыми местами являются, вероятно, кислородсодержащие группы. При более высокой температуре (340°) наблюдается резкий скачок скорости изменения в весе эластомера и образование новых продуктов распада макромолекулярных цепей эластомера, что указывает на изменение характера процесса.

* Исходная навеска эластомера составляет 5 г.

Изучение термического распада эластомера в интервале температур 360—400° показало, что в этих условиях эластомер деструктируется практически полностью. Продукты распада эластомера можно разделить на 3 фракции: I фракция является вязкой, не летучей при комнатной температуре, темно-коричневого цвета. Молекулярный вес этой фракции для эластомера типа Kel-F составляет ~500, а для поливинилиденфторида, по данным Мадорского [3], —600, что соответствует соединению примерно с C₁₈—C₂₅. Максимальное количество этой фракции, когда эластомер практически полностью разлагается, составляет 70 вес.%; II фракция представляла собой подвижную малолетучую жидкость желтоватого цвета с т. кип. 180°, что соответствует соединению примерно с C₇—C₈. Количество этой фракции при тех же условиях не превышало 10 вес.%. Для данного эластомера, содержащего в молекулярных цепях атомы водорода, образование фракций I и II происходит путем протекания реакций передачи цепи с участием атомов водорода; III фракция состояла из веществ, летучих при комнатной температуре, конденсирующихся при температуре жидкого азота. Количество этой фракции составляло 20 вес.%.

Помимо трех перечисленных фракций, при распаде эластомера менее чем на 100 вес.% всегда остается полимерный остаток. Эти остатки при различных степенях распада эластомера, а также все три фракции были исследованы методом ИК-спектроскопии. При этом было установлено, что на спектрах полимерных остатков и фракций I и II, помимо полос поглощения, характерных для C—F- и C—H-связей, имеются полосы поглощения, указывающие на наличие в этих продуктах изолированных двойных связей типа —CH=CF— , а также сопряженных двойных связей этого типа. Для полимерных остатков такими полосами поглощения являются 1715—1720, 1630 и 3120 cm^{-1} , а для фракций I и II — 1725—1730*, 1630 и 3120 cm^{-1} . Следует отметить, что с увеличением глубины распада эластомера при 380 и 400° уменьшается интенсивность полосы 1720 cm^{-1} и увеличивается интенсивность полосы 1630 cm^{-1} , что свидетельствует об уменьшении числа изолированных двойных связей и о росте числа сопряжений в полимерных остатках [4—6]. При значительных степенях распада эластомера при 380 и 400° в спектрах полимерных остатков и фракций I и II появляются полосы поглощения средней интенсивности 1690 и 1750 cm^{-1} , указывающие на наличие в этих продуктах концевых групп типа $\text{CH}_2=\text{CF}\sim$ и, вероятно, кислородсодержащих или концевых групп типа $\sim\text{CH=CF}_2$.

Наличие сопряженных связей, а также свободных электронов по цепи сопряжения в полимерных остатках подтверждается методом ЭПР. Спектр ЭПР представляет собой синглет. Число парамагнитных частиц в 1 г полимерных остатков, полученных после нагревания в вакууме в области температур 300—400°, колеблется от $0,4 \cdot 10^{16}$ до $1,4 \cdot 10^{17}$. Ширина линий спектра практически не меняется и составляет $3,5 \pm 0,3$ эрстед. Таким образом, спектры ЭПР указывают на наличие неспаренных электронов в полимерных остатках, что в свою очередь говорит о радикальном характере реакций, протекающих при термическом распаде эластомера типа Вайтон.

Во фракции III были обнаружены следующие соединения: фтороформ (полосы поглощения 700, 1150, 1380 и 3030 cm^{-1}), винилиденфторид (803, 910—945**, 1300—1315, 1600—1630, 1720—1740, 2845 и 2920 cm^{-1}), фторуглеводороды (735, 865, 1190, 1220, 2985, 3090 cm^{-1}), SiF₄ (1030 cm^{-1}), CO (2212—2042 cm^{-1}), CO₂ (2310 cm^{-1}), причем полосы поглощения для трех последних веществ малоинтенсивны, что указывает на незначитель-

* Смещение полосы поглощения в сторону более коротких длин волн в спектрах фракций I и II обусловлено, вероятно, образованием также двойных связей типа —CF=CF— .

** Для полос поглощения с зубцами дается интервал.

ное содержание их в газовой фракции. Факт выделения винилиденфторида говорит о том, что при термическом распаде макромолекул эластомера типа Вайтон А идет частичная деполимеризация.

Интересно отметить, что CF_3H образуется не в результате отрыва боковых подвесков от гексафторпропиленовых звеньев. При исследовании нами газообразных продуктов термического распада поливинилиден-

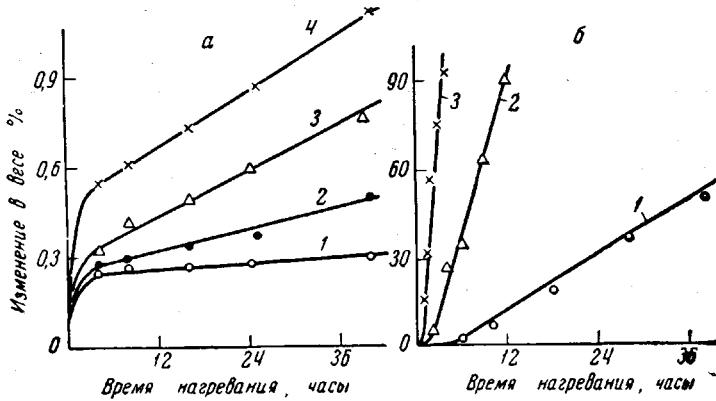


Рис. 1. Изменение в весе эластомера при нагревании его в вакууме при различных температурах:

а: 1 — 250°, 2 — 275°, 3 — 300°; 4 — 320°; б: 1 — 360°, 2 — 380°, 3 — 400°

фторида в области 370—400° был также обнаружен CF_3H . Этот факт однозначно свидетельствует о том, что CF_3H образуется из винилиденфторидных звеньев как вторичный продукт реакции.

Поскольку полимерные остатки эластомера были растворимы, представлялось целесообразным определение их молекулярного веса*. Показано, что в течение первых 15 мин. нагревания эластомера при 360 и 370°, когда изменение в весе не превышает 0,1—0,3%, молекулярный вес возрастает (с 200 000 до 270 000), а к 30 мин. нагревания падает до исходного значения. При последующем прогреве молекулярный вес падает еще более значительно и к 4 час. нагревания достигает 16 000, при этом изменение в весе эластомера при 360° составляет 3,5%. Очевидно, с увеличением времени нагревания макромолекулярные фракции распадаются до все меньшего размера и, достигая примерно $C_{18}-C_{25}$, становятся летучими при температуре реакции.

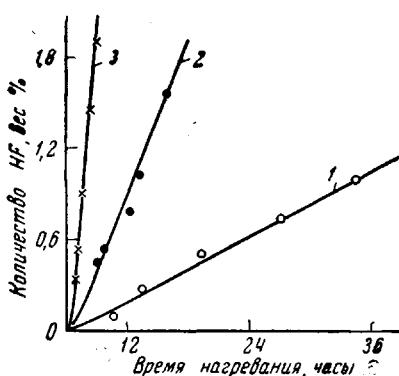


Рис. 2. Кинетика выделения HF при нагревании эластомера в вакууме при различных температурах: 1 — 360°, 2 — 380°, 3 — 400°

термического распада эластомера типа Вайтон А были сняты кинетические кривые изменения в весе образца при 360, 380 и 400°. При этом исходная навеска эластомера составляла 1 г. Соответствующие данные приведены на рис. 1, б, из которого видно, что термический распад эластомера в области 360—400° протекает с постоянной скоростью. Энергия активации термического распада эластомера в этой температурной области составляет 59 ккал, по данным Райта и бюро стандартов — соответ-

ственно 59 ккал.

* Молекулярный вес эластомера определяли в метилэтилкетоне вискозиметрическим методом.

ственno 46 и 57 ккал [7]. По сравнению с образцами полизтилена, для которых энергия активации находится в пределах 60—70 ккал [8], величина энергии активации термического распада эластомера типа Вайтон мала. Последнее обстоятельство связано с наличием в полимерной цепи слабых мест, более легкий распад которых приводит к понижению энергии активации акта инициирования термического распада эластомера.

Действительно, изучение термической деструкции сополимера*, полученного из чистых мономеров (винилиденфторида и гексафторпропилена), показало, что энергия активации этого процесса в области 340—390° составляет 87 ккал.

Однако нельзя считать, что найденное значение энергии активации термического распада эластомера определяется разрывом С—С-связей его макромолекул, так как полная энергия активации является сложной величиной, в которую входят энергии активации реакций инициирования, деполимеризации, передачи и обрыва цепи.

В интервале 360—400° были сняты кинетические кривые отщепления HF (см. рис. 2). Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при нагревании эластомера типа Вайтон А в указанной температурной области выделяется небольшое количество HF — не более 2 вес. %. Это примерно в 4 раза меньше по сравнению с количеством HF, выделяющееся из эластомера типа Kel-F при 380°.

Предполагается, что отщепление HF от эластомера типа Вайтон и образование сопряженных двойных связей связано с миграцией свободного электрона по макромолекулярной цепи. Выделение малых количеств HF свидетельствует о наличии в полимерной цепи мест, препятствующих миграции свободной валентности. Такие места имеются в эластомере типа Вайтон вследствие нерегулярности его строения [9, 10]. Кроме того, выделение при распаде эластомера примерно $\frac{1}{3}$ содержащихся в нем винилиденфторидных звеньев в виде мономера и вторичных продуктов реакции (CF_3H) ведет также к уменьшению возможности отщепления HF.

Энергия активации реакции отщепления HF от эластомера типа Вайтон А составляет 58 ккал. Такой же порядок величины энергии активации для реакции отщепления HF наблюдается при термическом распаде сополимера, полученного из чистых мономеров.

Выводы

1. Изучен термический распад эластомера типа Вайтон А в вакууме в области 250—400°.

2. Показано, что в области 250—320° изменение в весе эластомера очень мало ($\sim 1\%$). Энергия активации термического распада полимерной цепи в этой температурной области составляет 23 ккал, что объясняется наличием в цепи слабых мест.

3. В области 340—400° происходит глубокий распад макромолекул эластомера с выделением, помимо полимерного остатка, трех фракций.

4. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полимерные остатки и фракции I и II содержат изолированные и сопряженные двойные связи типа $-\text{CF}=\text{CH}-$; газообразная фракция III состоит преимущественно из CF_3H , $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, фторуглеводородов неизвестного строения, SiF_4 и незначительных количеств CO и CO_2 .

5. Энергия активации термического распада эластомера и отщепления от него HF в области 360—400° составляет 59 ккал.

6. Показано, что количество HF, выделяющееся из эластомера при 360, 380 и 400°, мало и не превышает 2 вес. %. Это объясняется нерегу-

* Этот сополимер, а также указанный выше поливинилиденфторид были получены из чистых мономеров методом радиационной полимеризации в лаборатории А. Б. Абкина (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова).

лярным строением макромолекул эластомера, с одной стороны, а также деполимеризацией винилиденфторидных звеньев и образованием из них вторичных продуктов реакции (CF_3H) — с другой.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
3 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Дегтева, Высокомолек. соед., **3**, 71, 1961.
2. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., **5**, 378, 1963.
3. I. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Strans, V. A. Sedlak, J. Res. Nat. Bur. Standards, **51**, 327, 1953.
4. Т. И. Тарутина, Изв. АН СССР, Сер. физич., **23**, 1210, 1959.
5. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, т. 2, Изд. иностр. лит., 1956.
6. Н. А. Словохотова, Материалы X Всес. совещ. по спектроскопии, Изд. Львовск. ун-та, 1957, стр. 430.
7. W. W. Wright, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 88.
8. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 64.
9. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2416, 1960.
10. С. Н. Борисов, Каучук и резина, 1961, № 7, стр. 8.

THERMAL DEGRADATION OF A VITON A TYPE OF ELASTOMER IN THE TEMPERATURE RANGE 250—400°

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

S u m m a r y

Two temperature regions of thermal degradation of a Viton type of elastomer have been established. In the temperature region 250—320° the thermal degradation is very little expressed and occurs mainly at the weak points of the polymer chains. In the region 340—400°, far-going degradation occurs with rupture of C—C bonds. The degradation is of a radical chain nature.