

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1967

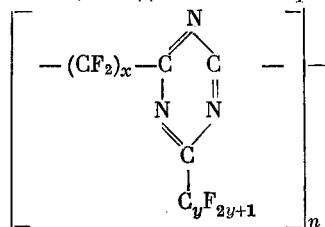
УДК 678.675 : 678.01 : 54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПЕРФТОРАМИДИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников

Известно, что одной из основных реакций, приводящих к деструкции полимеров, является реакция деполимеризации — отщепление мономерных звеньев от полимерных радикалов, возникающих при разрыве цепи в слабых звеньях или по закону случая. Существует ряд полимеров, распад которых происходит почти исключительно в результате этой реакции (полиметилметакрилат, поли- α -метилстирол, политетрафторэтилен и т. д.). Если в цепи таких полимеров ввести в небольшом количестве звенья, отщепление которых требует значительно большей энергии активации, чем отщепление основных звеньев цепи, то можно ожидать, что такие звенья будут играть роль своеобразных «замков», препятствующих развитию реакции вдоль полимерной цепи, в результате чего термостойкость полимера может заметно возрасти. Справедливость этого предположения подтверждается увеличением термостойкости полиметилметакрилата при введении в его цепи небольшого количества акрилонитрильных звеньев.

С этой точки зрения особый интерес представляет политетрафторэтилен — один из наиболее термостойких в настоящее время полимеров, перфторметиленовые цепи которого распадаются в результате реакции деполимеризации [1]. Можно было ожидать, что введение в его цепи группировок, не способных отщепляться по свободнорадикальному механизму и обладающих собственной высокой термостойкостью, должно существенно повысить термостабильность этого полимера. Полимеры такого типа известны — это перфторамидиновые каучуки, представляющие собой перфторметиленовые цепочки, соединенные триазиновыми циклами [2]:



В данной работе проведено сравнение термостойкости этих полимеров с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и идентификация основных продуктов их деструкции.

Экспериментальная часть

В качестве перфторамидиновых полимеров были исследованы продукты конденсации диамидина перфторсебациновой кислоты с амидином перфтораспиральной кислоты (1 : 1) и диамидина перфторглутаровой кислоты с амидином перфторуксусной кислоты (1 : 1). Для сравнения использовали порошкообразный ПТФЭ.

Кинетику деструкции полимеров изучали на модифицированных весах Мак-Бена, снабженных индуктивным датчиком и имеющих чувствительность $\sim 10^{-5}$ г, в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм.

Трифторацетамид получали реакцией этилтрифторацетата с аммиаком в абсолютном эфире [3], т. пл. 75°. 2,4,6-*Трис*-(перфторпропил)-1,3,5-триазин получали нагреванием амидина перфтораспиральной кислоты при 120° с последующей перегонкой

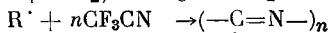
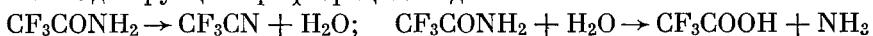
на ректификационной колонке [4], т. кип. 165°. Гексафторацетон выделяли из его гидрата обработкой H₂SO₄ при 100° и пропускали через колонку с P₂O₅. Чистоту продукта проверяли хроматографическим методом. Перфторгексан получен разложением серебряной соли перфтормасляной кислоты, т. кип. 56°, n_D^{22} 1,2510.

Результаты и обсуждение

При проведении деструкции перфторамидиновых каучуков в вакууме при 350—500° было найдено, что в первые 3—5 мин. выделяется около 15—20% (от веса полимера) летучих продуктов, причем скорость их выделения практически не зависит от температуры. После экстрагирования полимеров фреоном 113 это количество уменьшалось до 1—2%, что указывает на содержание в этих полимерах низкомолекулярной фракции, летучей при температурах деструкции.

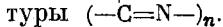
Поэтому кинетику деструкции мы изучали на экстрагированных фреоном 113 образцах полимеров (экстракцию проводили в аппарате Сокслета в течение 30 час.). На рисунке приведена зависимость скорости деструкции от конверсии для исследованных полимеров при практически одинаковых температурах. Из рисунка видно, что скорость деструкции перфторамидиновых полимеров резко падает с увеличением степени конверсии до ~30%, а затем практически постоянна вплоть до полного улетучивания полимера. Резкое изменение характера зависимости скорости деструкции от конверсии свидетельствует о различном механизме деструкции на начальной и конечной стадиях процесса. При этом, если скорость деструкции на начальной стадии больше (или приблизительно равна) скорости деструкции ПТФЭ, то на второй стадии она значительно меньше. Высокая скорость деструкции на начальной стадии и ее резкое уменьшение может быть, по-видимому, связано с присутствием в полимерах каких-либо активных центров.

Одной из наиболее вероятных примесей являются амидные группы, образование которых возможно как при самом синтезе полимеров, так и при их хранении, поскольку перфторалкильные производные *s*-триазина гидролизуются при длительном стоянии на воздухе. Присутствие амидных групп в полимерах подтверждается ИК-спектрами (полоса поглощения группы C=O при 1735 cm^{-1} и полосы поглощения при 3430, 3160 и 1680 cm^{-1} , характерные для группы NH₂ в амидах). Для выяснения поведения амидных групп в полимерах при их нагревании была исследована термическая устойчивость трифторацетамида. Было найдено, что трифторацетамид разлагается уже при 350° с образованием трифторметана, CO₂, CO и SiF₄. ИК-спектр твердого продукта, образующегося при пиролизе, соответствует полиглицидилу, получаемому при полимеризации трифторацетонитрила при 300° в присутствии радикалов [5]. Таким образом, можно предположить следующий механизм деструкции трифторацетамида:



Образование тетрафторсилана, по-видимому, связано с реакцией трифторометильных радикалов со стеклом.

Следовательно, при распаде амидных групп образуется вода, способная гидролизовать триазиновые циклы, и радикалы. В работе [5] нами было показано, что при действии радикалов на 2,4,6-трист-(трифторометил)-1,3,5-триазин протекают реакции переалкилирования и полимеризации с раскрытием триазинового цикла и образованием полиеновой структуры



Таким образом, можно полагать, что высокая скорость деструкции перфторамидиновых полимеров на начальной стадии связана с реакцией распада амидных групп. Образующаяся при этом вода гидролизует триазиновые циклы, а радикалы вызывают их полимеризацию с образованием



полиеновой структуры. Благодаря этому полимеры чернеют при прогреве в вакууме уже при 350° , хотя скорость улетучивания при этом очень мала. В присутствии кислорода почернения не происходит, что подтверждает радикальный характер полимеризации триазиновых циклов. Образование полиеновой структуры подтверждается также ИК-спектрами твердых остатков, образующихся при пиролизе этих полимеров; появляется поглощение при 1630 см^{-1} .

По мере расходования амидных групп скорость деструкции падает до почти постоянного значения, мало зависящего от степени конверсии. Можно полагать, что механизм деструкции на этой стадии сводится к разрыву углерод-углеродных связей с последующим отщеплением тетрафторэтилена от полимерных радикалов; реакция останавливается у триазинового цикла, после чего следует передача цепи путем переалкилирования триазиновых циклов. Естественно, скорость реакции переалкилирования (передачи цепи) значительно меньше скорости деполимеризации полимерного радикала в случае ПТФЭ, а длина перфторомиленовых цепочек в амидиновых полимерах, где протекает реакция деполимеризации, незначительна и поэтому скорость деструкции перфторамидиновых полимеров после израсходования амидных групп значительно меньше. Поскольку на второй стадии протекают радикальные процессы — разрыв связей С—С, деполимеризация и переалкилирование триазиновых циклов, одновременно происходит процесс полимеризации триазиновых циклов с образованием полиеновых структур, приводящий к появлению сигнала ЭПР (концентрация парамагнитных частиц на 1 г полимера от 10^{16} до 10^{18} в зависимости от температуры и времени прогрева).

Основными идентифицированными газообразными продуктами деструкции обоих перфторамидиновых полимеров при 400 — 500° являются тетрафторэтилен, гексафторпропилен, углекислый газ и тетрафторсилан. При этом количество тетрафторэтилена значительно превышает содержание остальных компонентов в смеси. В таблице приведен ИК-спектр газообразных продуктов деструкции при 480° полимера, полученного из диамидина перфтор себациновой кислоты и амидина перфтор масляной кислоты. Как видно из таблицы, помимо частот поглощения вышеизложенных продуктов в ИК-спектре имеются полосы поглощения, характерные для связей $\text{C}\equiv\text{N}$, образование которых возможно при распаде амидных групп. Следует отметить, что распад триазиновых циклов на нитрилы в этих условиях практически исключен, поскольку было установлено, что 2,4,6-трист-(перфторометил)-1,3,5-триазин в отсутствие источников радикалов устойчив до 500° [5].

Помимо газообразных продуктов при деструкции образуется жидкое смелообразное вещество, ИК-спектр которого практически совпадает с ИК-спектром исходного полимера (интенсивные полосы поглощения в области 1100 — 1250 см^{-1} , обусловленные колебаниями С—F и полоса

поглощения при 1570 см^{-1} , характерная для триазинового цикла). При этом количество смолообразного продукта составляет 60—70% от всего количества летучих продуктов, образующихся при пиролизе.

Выше нами была отмечена возможность протекания передачи цепи при деструкции перфторамидиновых полимеров путем переалкилирования триазиновых циклов. Представляло интерес выяснить, возможна ли реакция передачи цепи путем отрыва радикалов фтора от фторметиленовой цепи:



Попытки обнаружить такого рода реакцию передачи цепи в ПТФЭ были безуспешны [6].

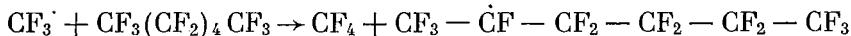
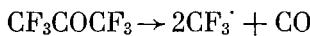
Нами был исследован фотолиз гексафторацетона в присутствии перфторгексана. Фотолиз проводили в запаянных пирексовых ампулах при

ИК-спектр поглощения газообразных продуктов деструкции перфторамидинового полимера, полученного из диамидина перфторсебациновой кислоты и амидина перфтормасляной кислоты

Частота, см^{-1}	Интенсивность * полос	Колебание связи	Соединение	Частота, см^{-1}	Интенсивность * полос	Колебание связи	Соединение
1033	ср	Si — F	SiF_4	1252	ср	C — F	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$
1038	ср	Si — F	SiF_4	1333	оч. с	$\text{C}_2\text{F}_4 \cdot \text{C}_3\text{F}_6$	
1118	сл	C — F	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$	1346	оч. с	C_2F_4	
1148	сл	C — F	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$	1400	ср	C_3F_6	
1181	оч. с	C — F	$\text{C}_2\text{F}_4; \text{C}_3\text{F}_6$	1725	сл		
1189	оч. с	C — F	C_2F_4	1745	сл		
1197	оч. с	C — F	C_2F_4	1800	с	$\text{C} = \text{C}$	C_3F_6
1216	с	C — F	C_3F_6	2272	ср	$\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$
1242	ср	C — F	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$	2330	ср	$\text{C} = \text{O}$	CO_2

* Интенсивность полос: сл — слабая; ср — средняя; с — сильная; оч. с — очень сильная.

300—550° при освещении ртутной лампой ПРК-7. Использованы смеси гексафторацетона с перфторгексаном с содержанием гексафторацетона 15—20 мол. %. Анализ продуктов проводили методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами. В случае протекания реакции отрыва фтора радикалами в продуктах фотолиза должен образовываться тетрафторметан по следующей схеме:



Однако ни в одном из опытов тетрафторметан не был обнаружен. Таким образом, в случае низкомолекулярных соединений в условиях, когда реакция деполимеризации не протекает, реакция отрыва фтора от фторметиленовых цепей трифторметильным радикалом не наблюдается и, следовательно, можно полагать, что такого рода реакции при деструкции перфторамидиновых полимеров не имеют места.

Можно сделать вывод, что введение триазиновых циклов во фторированные метиленовые цепи повышает их термостойкость. Однако этот эффект в некоторой степени уменьшается в перфторамидиновых полимерах вследствие присутствия амидных групп.

Авторы выражают благодарность Е. Л. Зайцевой за синтез перфторгексана.

Выводы

- Проведено сравнение термической устойчивости перфторамидиновых полимеров и политетрафторэтилена. Найдено, что введение во фторметиленовые цепи триазиновых циклов повышает их термостойкость.

2. Термическая устойчивость перфторамидиновых полимеров понижается вследствие присутствия амидных групп в полимерах.

3. При деструкции фторированных полимеров передача цепи путем отрыва фтора от фторометиленовых цепей радикалами не протекает вплоть до 550°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 37; 69.
2. Н. С. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9, 1960.
3. Н. Gilman, R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1458, 1943.
4. W. L. Reilly, H. C. Brown, J. Organ. Chem., **22**, 698, 1957.
5. А. Н. Праведников, И. Е. Карадаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпактый, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **151**, 1347, 1963.
6. I. J. Goldfarb, R. I. McHenry, E. C. Penski, J. Polymer Sci., **58**, 1283, 1962.

THERMAL DERGADATION OF PERFLUOROAMIDINE POLYMERS

I. E. Kardash, A. Ya. Ardashnitskov, A. N. Pravednikov

Summary

Study of thermal degradation of perfluoroamidine polymers and polytetrafluoroethylene points out that introduction of triazene cycles in fluoromethylene chains enhances their stability. The effect is somewhat reduced due to presence of amide groups in perfluoroamidine polymers increasing the initial rate of degradation. The main product of the perfluoroamidine polymers degradation is tetrafluoroethylene. Hexafluoropropylene, CO₂, SiF₄ have been also found. The liquid products are low molecular perfluoroamidine polymers. Photolysis of hexafluoroacetone in presence of perfluorohexane at 300—550°C indicates absence of the reaction of fluorine abstraction from perfluorohexane by trifluoromethyl radical that proves absence of similar chain transfer at fluorine polymers degradation.