

# ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Ц. С. Дунаевская, Л. И. Тарутин*

Наличие атома водорода в цепи политрифторэтилена (ПТФЭ) —  $\text{CF}_2 - \text{CHF}$  — значительно изменяет его свойства по сравнению с политетрафторэтиленом. В частности, ПТФЭ менее термостоек, чем политетрафторэтилен, и в отличие от него растворим в сложных эфирах и кетонах. Достаточно высокая температура плавления кристаллитов ( $208-210^\circ$ ) позволяет использовать ПТФЭ как термостойкий полимер.

Представляло интерес исследовать изменения, происходящие в ПТФЭ при температурах его переработки, при которых основные свойства полимера еще сохраняются.

В соответствии с этим в настоящей работе при помощи ИК-спектров изучали структурные изменения ПТФЭ при температурах  $240$  и  $270^\circ$  в контакте с воздухом и в вакууме. Спектры были получены на спектрометре Н-800 для образцов в виде прессованных пленок \*.

Старение полимера на воздухе при  $240^\circ$  приводит к появлению полосы поглощения  $1767 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой по мере увеличения продолжительности прогрева увеличивается. Эта же полоса появляется и при прогреве полимера при  $270^\circ$  (рисунок), но только в первые часы прогрева. Дальнейшее нагревание сопровождается появлением полос  $1750$  и  $1690 \text{ см}^{-1}$ .

Относительная интенсивность полосы  $1767 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью полосы  $1750 \text{ см}^{-1}$  уменьшается. Впоследствии полоса  $1767 \text{ см}^{-1}$  становится плечом полосы  $1750 \text{ см}^{-1}$ .

Спектрохимическим методом установлено [2], что полоса  $1767 \text{ см}^{-1}$  связана с образованием в полимере альдегидных групп; доказательством этому служили их реакции с аммиаком и фенилгидразином.

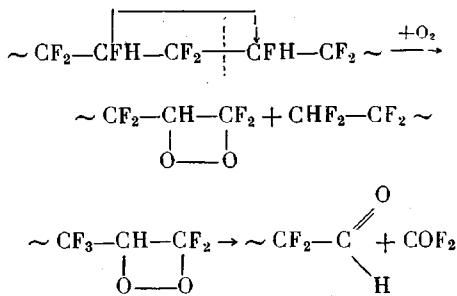
При обработке полимера после старения аммиаком или фенилгидразином полоса поглощения  $1767 \text{ см}^{-1}$  исчезала. В спектре появлялись новые полосы поглощения  $1645$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие об образовании альдегидминных групп (при взаимодействии с аммиаком) и полосы  $1650$ ,  $1490$ ,  $1600 \text{ см}^{-1}$ , связанные с образованием фенилгидразонных групп (при обработке фенилгидразином). Полоса  $1750 \text{ см}^{-1}$ , так же как и полоса  $1767 \text{ см}^{-1}$ , относится к поглощению альдегидных групп. Это следует из данных спектрохимического метода интерпретации этой полосы. Сдвиг поглощения альдегидной группы в длинноволновую область при более жестких условиях старения указывает на образование сопряженной системы, включающей альдегидную группу.

Действительно, появлению полосы  $1750 \text{ см}^{-1}$  сопутствует появление полосы  $1690 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  в сопряженном положении. Согласно исследованиям Мадорского [1], деструкция фторированных производных полиэтилена при пиролизе начинается с разрыва  $\text{C}-\text{H}$ -связи и сопровождается отрывом атома фтора с образованием фтористого водорода. По такому механизму образование  $\text{HF}$  зависит от относительного содержания водорода в цепи полимера и объясняет небольшое количество  $\text{HF}$  в составе летучих продуктов термодеструкции ПТФЭ. Однако, если бы процесс термостарения ПТФЭ протекал бы только за счет отщепления  $\text{HF}$ , то следовало бы ожидать появления в спек-

\* В работе по синтезу полимера и изучению его свойств принимала участие Л. И. Грачева.

тре полос поглощения фторангидридных групп, или в результате их гидролиза — кислотных.

Старение ПТФЭ при 240—270°, как было показано выше, приводит к образованию главным образом альдегидных групп. Известно [3—5], что энергия связи C—F значительно уменьшается для соединений, в которых к углеродному атому, кроме атома фтора, присоединен атом водорода. Допуская, что этот эффект возможен и для связи C—F в группе CHF политрифторэтилена, можно сделать предположение о термодеструкции его цепи с преимущественным разрывом C—F-связи и миграцией фтора по цепи



Этот механизм позволяет объяснить образование альдегидных групп при окислении ПТФЭ на воздухе. Термостарение ПТФЭ в вакууме не изменяет практически его ИК-спектра. Значения относительной вязкости при этом значительно возрастают по сравнению с исходным образцом, в то время как относительная вязкость образцов, подвергнутых старению на воздухе, резко падает. Для определения относительной вязкости использовались 1%-ные (вес.) растворы в ацетоне при 20°.

Условия старения*	до старения	на воздухе	в вакууме
Температура, °С $\eta_{\text{отн}}$	— 15,45	240 1,44	240 260 290 26,29 25,21 22,09

Увеличение относительной вязкости после термостарения в вакууме указывает на образование «шивок» полимерных цепей политрифторэтилена.

### Выводы

Методом ИК-спектроскопии показано образование альдегидных групп при термостарении политрифторэтилена. Сделано предположение о механизме термоокислительной деструкции.

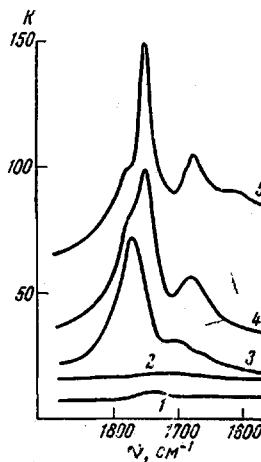
Измерения относительной вязкости растворов политрифторэтилена после старения в вакууме указывают на образование «шивок» полимерных цепей.

Научно-исследовательский  
институт полимеризационных  
пластических масс

Поступила в редакцию  
25 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967, стр. 156.
- Л. И. Тарутина. Заводск. лаб., 28, 442, 1962.
- Г. Глокер, Фтор и его соединения, Изд-во иностр. лит., 1953, т. 2, стр. 271.
- D. Peters, J. Chem. Phys., 38, 561, 1963.
- J. C. Tatlow, Rubber Plast. Age, 39, 33, 1958.



ИК-спектры ПТФЭ:

1 — до старения; 2 — 20 час. старения в вакууме при 270°; 3, 4, 5 — после старения на воздухе при 270° в течение 5, 20 и 25 час., соответственно