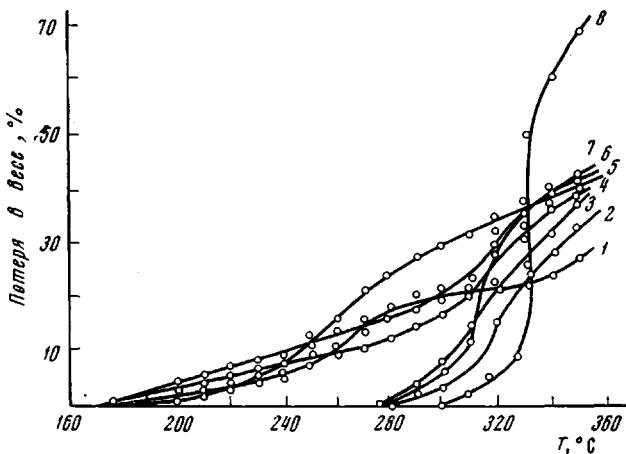


УДК 678.743:66.092

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛФТОРИДА

Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, К. Р. Халиков

В настоящее время все больше и больше применяются полимеры, устойчивые при повышенных температурах. К числу таковых относятся и фторсодержащие полимеры, однако в литературе имеется мало работ, посвященных детальному изучению их термостабильности. Особенно мало исследо-



О термостабильности образцов судили по максимальной величине потери в весе, оцененной термогравиметрическим методом при различных температурах в интервале от 175 до 350° как в присутствии, так и в отсутствие воздуха в приборе, аналогичном весам Мадорского [5]. Спиральная пружина чувствительностью 150 мк/мг была изготовлена из отожженной 1,5 мм вольфрамовой проволоки и насчитывала 60 витков. Изменения длины во время опытов регистрировали горизонтальным микроскопом, позволяющим производить замеры с точностью $\pm 0,02$ м.м, что при исходной навеске 25 мг соответствует 0,15% абсолютной ошибке определения потери в весе.

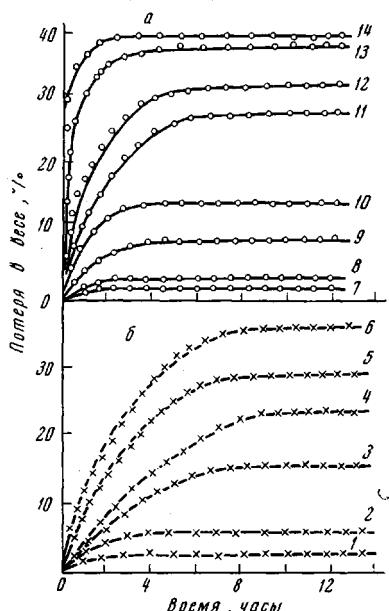


Рис. 2. Деструкция ПВФ, полученного радиационным методом в паровой фазе, на воздухе (а) и в вакууме (б):
 1 — 310, 2 — 317, 3 — 325, 4 — 332, 5 — 342, 6 — 350, 7 — 200, 8 — 220, 9 — 230, 10 — 260, 11 — 290, 12 — 310, 13 — 330, 14 — 350°

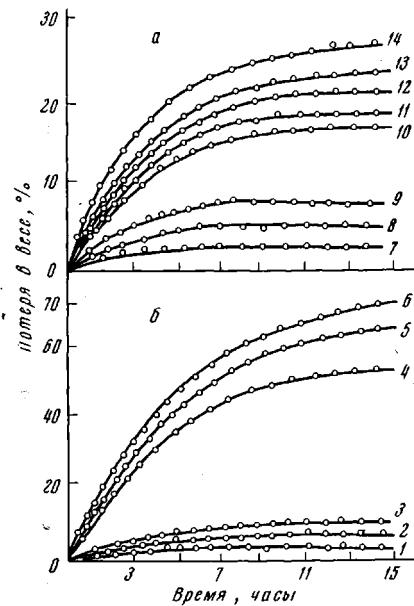


Рис. 3. Деструкция ПВФ, полученного радиационным методом в массе, на воздухе (а) и в вакууме (б):
 1 — 300, 2 — 310, 3 — 320, 4 — 330, 5 — 340, 6 — 350, 7 — 200, 8 — 220, 9 — 230, 10 — 260, 11 — 290, 12 — 310, 13 — 330, 14 — 350°

Для всех образцов изучали кинетику термической и термоокислительной деструкции и на основании уравнения Аррениуса вычисляли величины энергии активации термического и термоокислительного распада. Как и следовало ожидать, величина потери в весе является функцией как продолжительности, так и температуры деструкции (рис. 1).

Кинетические термогравиметрические кривые (рис. 2—4) показывают, что термический и термоокислительный распад всех образцов ПВФ при заданной температуре протекает с постепенным уменьшением скорости во времени. Наибольшая скорость выделения летучих продуктов, основную часть которых составляет фтористый водород, наблюдается в начале процесса, затем она заметно падает. Постепенное замедление скорости распада обусловлено уменьшением содержания фтора в полимере, а также наложением сопряженных двойных связей, приводящих к стабилизации цепей. Расчеты показали, что скорость распада подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Из рис. 2—4 видно также, что все образцы практически устойчивы на воздухе до 175°, а в вакууме вплоть до 290°, за исключением ПВФ, полученного радиационным методом в массе, который не претерпевает никаких изменений в весе до 300°. У этого образца заметная потеря в весе наблюдается только при температуре выше 300° (рис. 2, б), что указывает на его большую термостабильность в вакууме по сравнению с таковой других образцов. Можно предположить, что этот ре-

зультат связан как с чистотой, так и с дополнительной стабилизацией полимера, протекающей под действием γ -лучей. Из рис. 2, б видно также наличие для радиационного ПВФ двух температурных областей термического распада в вакууме — до 325° и выше 330°, для которых скорость термического распада различна (0,11 и 0,57%/мин соответственно). Можно предположить, что это связано с большей степенью монодисперсности и

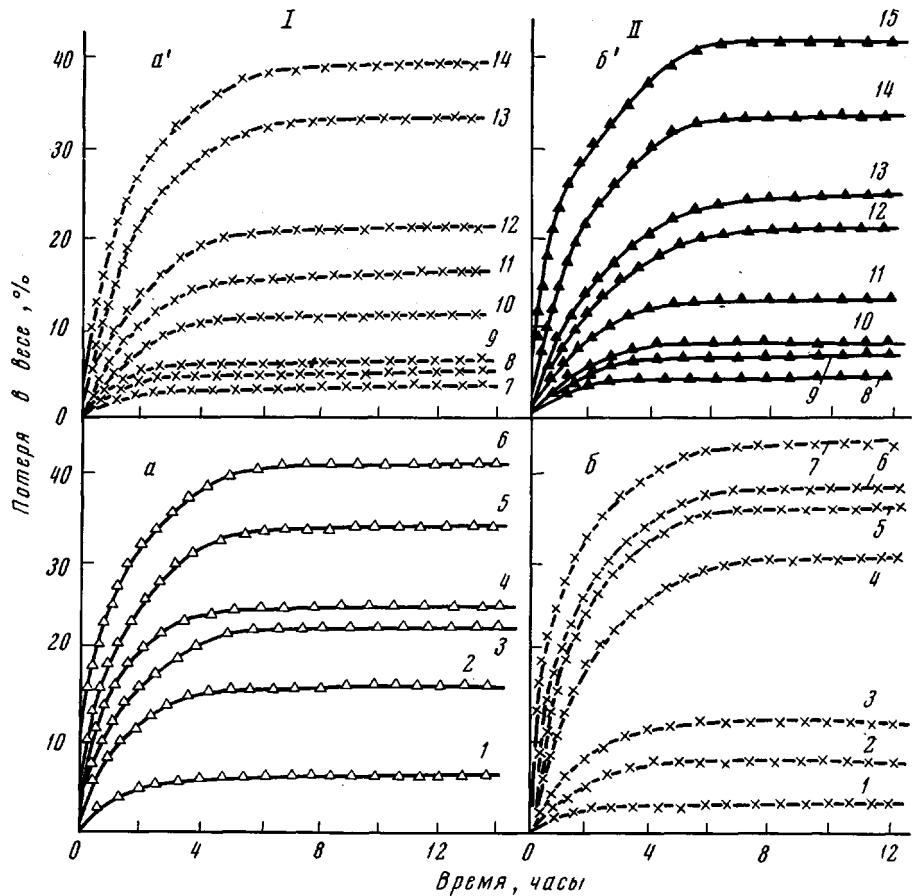


Рис. 4. Деструкция ПВФ, полученного химическим методом в эмульсии (I) и в массе (II)

a — Деструкция в вакууме: 1 — 300, 2 — 310, 3 — 320, 4 — 330, 5 — 340, 6 — 350°; *a'* — деструкция на воздухе: 7 — 200, 8 — 220, 9 — 230, 10 — 260, 11 — 290, 12 — 310, 13 — 330, 14 — 350°; *b* — деструкция в вакууме: 1 — 290, 2 — 300, 3 — 310, 4 — 320, 5 — 330, 6 — 340, 7 — 350°; *b'* — деструкция на воздухе: 8 — 200, 9 — 220, 10 — 230, 11 — 260, 12 — 290, 13 — 310, 14 — 330, 15 — 350°

незначительностью содержания низкомолекулярных фракций у радиационного ПВФ.

Сравнение кинетики термической и термоокислительной деструкции ПВФ, полученного радиационным методом в массе, показали, что при 350° максимальная потеря в весе на воздухе составляет 28,5%, а в вакууме она равна 69%. Меньшая потеря в весе на воздухе является кажущейся, так как убыль в весе компенсируется весом кислорода, присоединяемого к цепям в процессе деструкции. О присоединении кислорода свидетельствуют также ИК-спектры остатка, содержащие полосы поглощения, соответствующие альдегидным и карбонильным группам.

Характер термогравиметрических кривых и кривых скорости разложения ПВФ, синтезированного радиационным методом в паровой фазе на воздухе и в вакууме, аналогичен характеру таковых образцов ПВФ, полу-

ченного радиационным методом в массе (рис. 3). Сравнение скоростей распада при 350° на воздухе и в вакууме показывает, что начальная скорость разложения на воздухе больше ($2,84\% / \text{мин}$), чем в вакууме ($0,15\% / \text{мин}$), хотя разница в максимальной потере в весе незначительна. Следовательно, можно предположить, что в начальной степени процесса термоокислительной деструкции кислород оказывает инициирующее действие.

Сравнение между собой образцов ПВФ, полученных химическим методом в массе и эмульсии, указывает на заметные отличия в термостабильности. Приведенные на рис. 4 данные показывают, что ПВФ, полученный химическим методом в эмульсии, более термостабилен, чем ПВФ, синтезированный в массе. Это особенно заметно при распаде в вакууме при температурах выше 320° . Характер изменения скорости разложения этих образцов с продолжительностью нагревания аналогичен таковым других образцов. Меньшая термостабильность при 290 — 300° образцов ПВФ, полученного химическим методом, по сравнению с образцами ПВФ, полученного радиационным методом, связана, по-видимому, с наличием следов инициаторов, применяемых при полимеризации.

Представляло интерес сравнить термостабильность образцов ПВФ с его широко известным аналогом — поливинилхлоридом (ПВХ). На рис. 5 представлены термогравиметрические кривые термического разложения ПВФ и ПВХ при 250° , полученных радиационным методом в массе. Как видно из рисунка, при 250° ПВХ на воздухе теряет в весе 43% , а в его отсутствие — $37,5\%$. ПВФ при этой же температуре на воздухе теряет в весе всего $7,2\%$. Эти данные свидетельствуют о несравненно большей термостабильности ПВФ по сравнению с ПВХ.

О сравнительной термостабильности различных образцов можно судить и по величинам суммарной эффективной энергии активации процесса термической и термоокислительной деструкции изученных образцов, оцененным по уравнению Аррениуса (таблица).

Величины энергии активации термического и термоокислительного разложений различных образцов ПВФ

Метод получения ПВФ	Энергия активации, ккал/моль	
	на воздухе	в вакууме
Радиационный, в массе	24	61
Радиационный, в паровой фазе	20	36
Химический, в массе	21	44
Химический, в эмульсии	31	51

Как видно из таблицы, энергия активации наибольшая для ПВФ, полученного радиационным методом в массе, что подтверждает сделанный выше вывод о большей термостабильности этого образца ПВФ, обусловленной чистотой полимера, а также дополнительной стабилизацией, протекающей под действием γ -лучей в процессе синтеза. Далее следует образец, полученный химическим методом в эмульсии. Относительно низкая энергия активации ПВФ, полученного радиационным методом в паровой фазе, связана, по-видимому, с наличием разветвлений, обусловленных высокой гетероген-

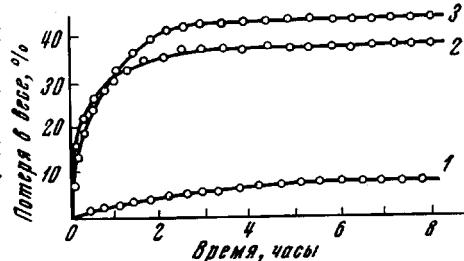


Рис. 5. Деструкция радиационного ПВФ (1) и ПВХ (2, 3) при 250° на воздухе (1, 3) и в вакууме (2)

ностью процесса полимеризации. Так как термоокислительный распад является более сложным процессом, однозначная интерпретация величин энергии активации, соответствующих этому процессу, пока не представляется возможной.

Выходы

1. Изучена кинетика термической и термоокислительной деструкции поливинилфторида (ПВФ), полученного в различных условиях.

2. Установлено, что на воздухе ПВФ является термостабильным практически вплоть до 175°, а в его отсутствие — до 300°. Термостабильность зависит от условий синтеза. Найдено, что наиболее термостабильным является ПВФ, полученный радиационным методом в массе.

3. Рассчитаны энергии активации термической и термоокислительной деструкции для различных образцов ПВФ. Они также различны и зависят от условий синтеза образцов, влияющих на строение цепей и химическую чистоту полимера.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Newkirk, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2467, 1946.
2. S. L. Modorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
3. X. У. Усманов, А. А. Юльчибаев и др., Высокомолек. соед., 5, 1277, 1963.
4. А. А. Юльчибаев, Диссертация, 1968.
5. С. Л. Мадорский. Термическое разложение полимеров, изд-во «Мир», 1967.
6. A. Gujot, J. P. Benevise, J. Appl. Polymer Sci., 6, 489, 1962.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYVINYLFUORIDE

Kh. U. Usmanov, A. A. Ul'chibayev, K. R. Khalikov

Summary

Thermal and thermooxidative degradation of polyvinylfluoride polymers obtained by radiation technique in mass and in vapour phase and by chemical way in mass and in emulsion has been studied by thermogravimetric technique at 175 and 350°C. The polymer is stable in air at 175°C and in absence of air to 300°C. The most stable is PVF obtained by radiation method in mass. Activation energies of thermal and thermooxidative degradation of all PVF samples have been calculated.