

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:543.51

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ДТА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. А. Соколовский, В. Н. Фомин

В работах [1, 2] показано, что смеси каучука СКФ-26 (сополимера гексафторпропилена (ГФП) с винилиденфторидом (ВФ)) со структурирующими фторсополимерами — пластиками — сополимерами тетрафторэтилена (ТФЭ) с ВФ и ТФЭ с трифтотретиленом (3-ФЭ) и вулканизаты на их основе обладают интересным комплексом свойств. В работах [3, 4] делается вывод о том, что в рассмотренных условиях имеет место совулканизация этих фторсополимеров; в [5, 6] приведены результаты изучения термической деструкции сополимера ГФП с ВФ. Литературные данные о процессах структурирования сополимеров ТФЭ с ВФ и ТФЭ с 3-ФЭ практически отсутствуют. Представлялось интересным рассмотреть особенности процессов структурирования и исследовать поведение указанных теплостойких фторсополимеров, их смесей и вулканизатов в широком интервале температур.

Таким образом, объектами исследования в данной работе были СКФ-26, сополимеры ТФЭ с ВФ и ТФЭ с 3-ФЭ, смеси каучук — пластик (1:1), а также вулканизаты фторсополимеров и их смесей, полученные в присутствии бисфурилиденгексаметиленимина (БФГМИ) и MgO.

Характеристика исходных веществ и способы приготовления смесей и вулканизатов рассмотрены в [1]. Кривые ДТА снимали на установке с линейным подъемом температуры (10 град/мин); вес образца ≈ 1 г. Масс-спектрометрический термический анализ продуктов газовыделения (ТАГ) осуществляли с помощью масс-спектрометра с датчиком омегатронного типа также в условиях линейного нагревания образцов (10 град/мин) при постоянной скорости откачивания. Начальная глубина $- 10^{-8}$ tor; вес образца $\approx 0,5$ мг. Схема прибора показана на рис. 1.

Температурные зависимости скоростей выделения отдельных продуктов термохимических реакций получали анализом масс-спектров. Расчет кинетических параметров процессов проводили на основе методов Райха (данные ДТА) и Фримена — Кэрrolла (данные ТАГ) [7]. При этом точность оценки величины энергии активации была не ниже $\pm 10\%$ и порядка реакции $\pm 20\%$.

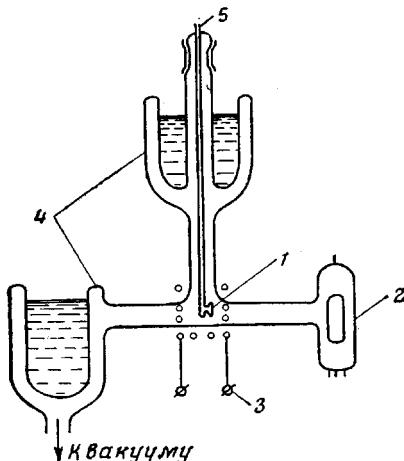


Рис. 1. Схема установки для ТАГ:

1 — кювета с образцом, 2 — датчик омегатронного типа ИПДО-1, 3 — нагреватель с системой регулирования температуры, 4 — ловушки с жидким N₂, 5 — термопара с регистрирующим прибором

В работе [8] методом ДТА показано, что каучук Вайтон (сополимер ГФП с ВФ) при нагревании в интервале температур 80–450° не обнаруживает термических превращений, тогда как у его смеси с MgO при 160–250° наблюдается экзотермический эффект, который авторы связывают с вулканизацией каучука. По нашим данным, при нагревании СКФ-26 наблюдается слабый экзотермический эффект в температурном интервале 150–310° с максимумом при 270° (рис. 2). Этот процесс протекает с энергией активации $E_a=18\pm1$ ккал/моль при порядке реакции $n=1$ и определяется по масс-спектрометрическим данным выделением HF, F₂ и C₂HF.

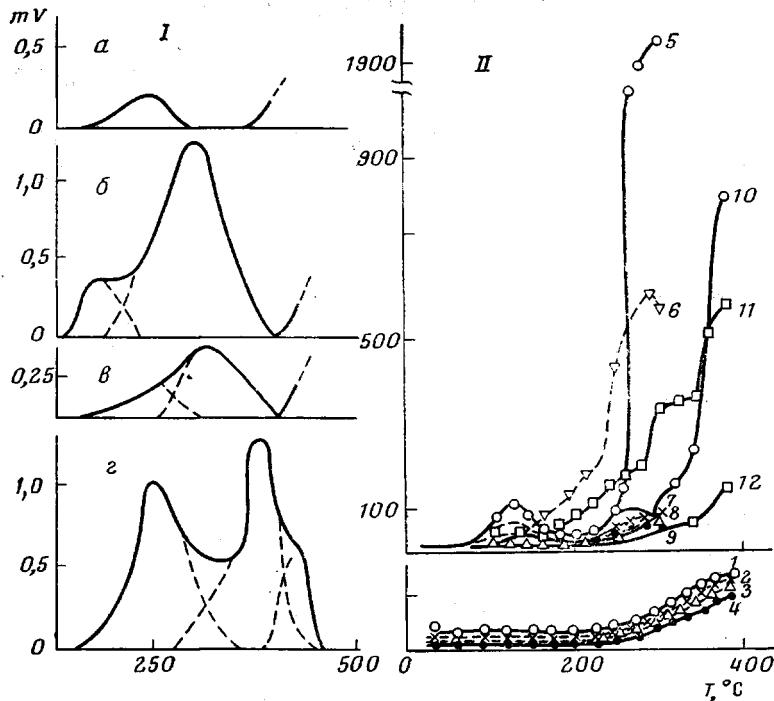


Рис. 2. Данные ДТА (I) и ТАГ (II):

СКФ-26 (а), СКФ-26 — БФГМИ (б), СКФ-26 — MgO (в) и СКФ-26 — MgO — БФГМИ (г); продукты выделения из СКФ-26 (1—4); то же из смеси каучука с вулканизующей группой после вулканизации в прессе (150°, 30 мин.) (5—9); то же в термостате (200°, 24 часа) (11, 12); HF (1, 5), F₂ (2, 8), C₂HF (3, 6, 11); CF₃ (4, 7, 12) и фурфурол (9)

Малые значения E_a дегидрофторирования, теплового эффекта и количество выделяющихся продуктов указывают на присутствие в полимере «слабых мест». Слабыми местами могут быть как участки, содержащие окисленные группы [9], так и разветвления, о которых свидетельствует выделение F₂.

Введение в СКФ-26 окиси магния приводит к появлению на соответствующей кривой ДТА дополнительного экзотермического эффекта с максимумом при 330–340°. Этот процесс протекает с $E_a=15\pm1$ ккал/моль и $n=1$.

Для кривой ДТА системы СКФ-26 — основание Шиффа (БФГМИ) характерно наличие двух частично налагающихся экзотерм в температурных интервалах 140–250° (максимум 180–190°) и 190–410° (максимум 300–320°) (рис. 2). Расчет показал, что первый экзотермический процесс протекает с $E_a=30\pm1$ ккал/моль и $n=2$, а второй — с $E_a=15\pm1$ ккал/моль, $n=1$.

ТАГ смеси СКФ-26 — БФГМИ — MgO, вулканизованной в прессе при 150° в течение 30 мин., показывает, что в интервале температур 50–175° происходит испарение частично гидролизованного основания Шиффа и ряда продуктов, образующихся в процессе вулканизации (рис. 2).

Расчет кинетических параметров реакций образование фурфурола, HF и C₂HF на первой стадии реакции вулканизации показал, что эти продукты выделяются с $E_a=29\pm1$ ккал/моль, $n=2$. Параллельно выделяются продукты гидролиза основания Шиффа, $E_a=20\pm2$ ккал/моль.

Первый эффект обусловлен взаимодействием гексаметилендиамина (ГМДА), образующегося в результате гидролиза основания Шиффа, с полимером. При этом образуется система сопряженных двойных связей и выделяется HF. Второй эффект связан с образованием поперечных связей, которое осуществляется, по всей вероятности (значение E_a невелико при достаточно высоких температурах), по ионному механизму [9]. Обращает на себя внимание тот факт, что в системах СКФ-26 — MgO, СКФ-26 — БФГМИ и СКФ-26 — MgO — БФГМИ в одном и том же температурном интервале с максимумом при 310—330° наблюдаются экзотермические эффекты с близкими кинетическими параметрами ($E_a=15$ ккал/моль и $n=1$). Если в случае СКФ-26 — БФГМИ вулканизация осуществляется по ионному механизму [9], то можно допустить, что и в системе СКФ-26 — MgO в этих условиях процесс протекает по ионному механизму.

По аналогичной схеме были рассмотрены сополимеры ТФЭ с ВФ и ТФЭ с З-ФЭ и их смеси с СКФ-26.

ДТА сополимера ТФЭ с ВФ (рис. 3, А) показывает, что он плавится при ~160°. В температурном интервале 270—380° наблюдается слабый экзотермический эффект с максимумом при 330°. Из сравнения кривых ДТА каучука СКФ-26 и сополимера ТФЭ и ВФ видно, что пластик обладает более высокой термостойкостью.

Методом ТАГ находим, что при нагревании сополимера ТФЭ с ВФ при 250—400° (с максимальной скоростью при 340—350°) происходит выделение HF, F₂, C₂HF, C₂F₂, C₂F₄ (что согласуется с [10]), а также высокомолекулярных обрывков цепи со значениями $m/e>130$. Расчет кинетических параметров экзотермического процесса по масс-спектрометрическим данным (по выделению HF и C₂HF) показал, что эти реакции протекают с $E_a=18\pm1$ ккал/моль при $n=1$.

Нагревание сополимера ТФЭ с ВФ с вулканизующей группой (5 вес. ч. оснований Шиффа и 15 вес. ч. MgO)* приводит к появлению на кривой ДТА интенсивного экзотермического пика вулканизации при 110—250° (максимум при 200°). Высокотемпературный эффект (230—400°, максимум 330°) сохраняет свое положение, интенсивность его несколько увеличивается.

ТАГ вулканизата сополимера ТФЭ с ВФ свидетельствует, что в результате гидролиза основания Шиффа, протекающего в небольшой степени, образуется ГМДА, который инициирует отщепление HF уже при низких температурах, а основное количество основания Шиффа реагирует с сопряженными двойными связями так же, как и в случае СКФ-26. При частичном разрушении сопряженных структур происходит инициирование деполимеризации блоков ТФЭ с выделением мономера.

Кривая ДТА смеси каучука СКФ-26 с сополимером ТФЭ с ВФ отражает аддитивность характера процессов их термоструктурирования (рис. 3, А).

Сополимер ТФЭ с З-ФЭ имеет минимальное содержание водорода и, как можно предположить, по термостойкости должен приближаться к ПТФЭ. Однако ДТА сополимера показывает, что термоструктурирование его начинается уже при 150° и сопровождается экзотермическим эффектом, на который накладывается эндотермический эффект плавления сополимера с минимумом при 230° (рис. 3, Б). Поэтому определить температуру максимальной скорости термоструктурирования и произвести оценку кинетических параметров по данным ДТА не представляется возможным. Анализ масс-спектров газовыделения пластика при нагревании показывает, что

* Структурирование сополимеров ТФЭ с ВЭ и ТФЭ с З-ФЭ под действием БФГМИ и MgO было рассмотрено в [1].

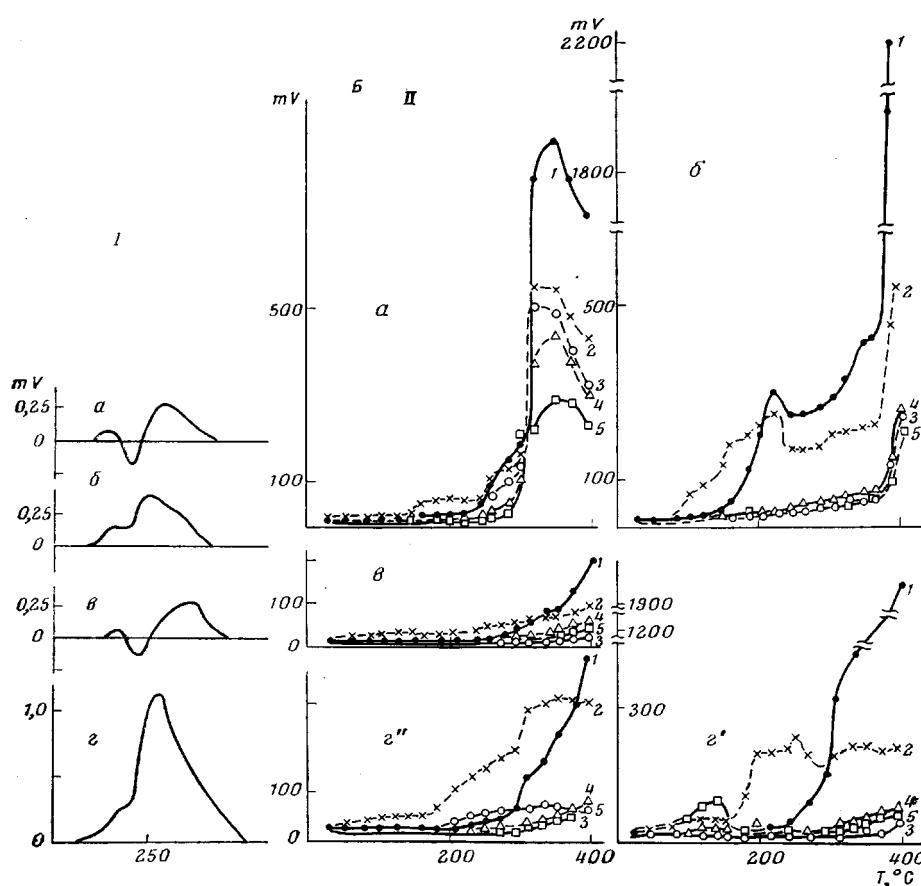
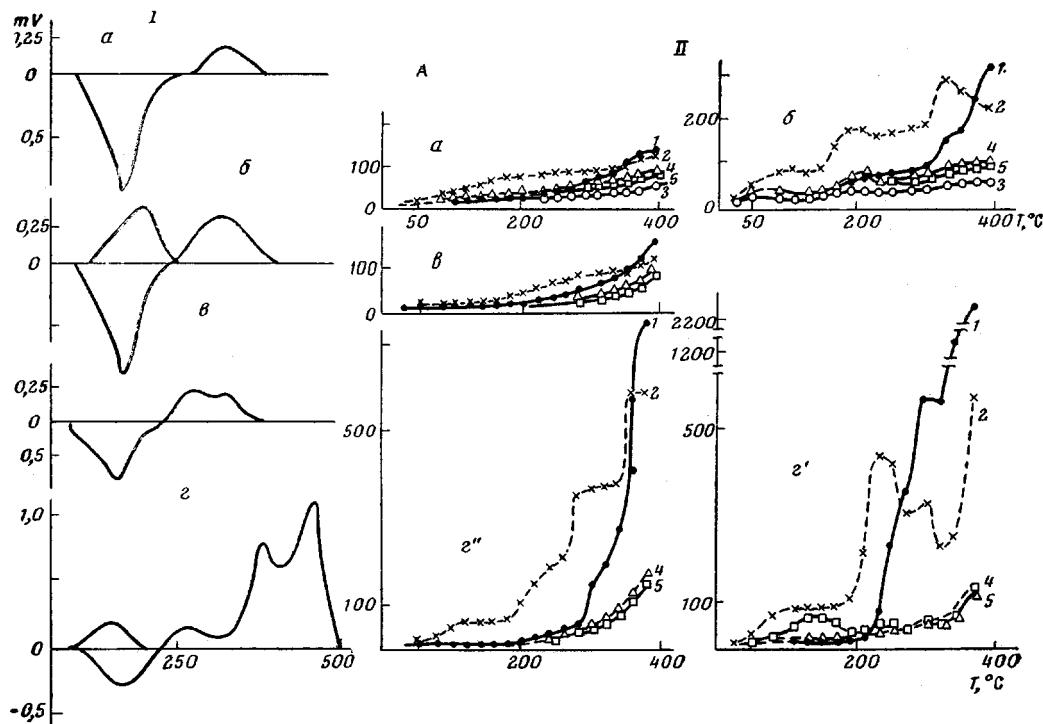


Рис. 3. Данные ДТА (I) и ТАГ (II):

А — сополимер ТФЭ в ВФ (а), сополимер ТФЭ с ВФ — вулканизующая группа (б); СКФ-26 — сополимер ТФЭ с ВФ (в), СКФ-26 — сополимер ТФЭ с ВФ — вулканизующая группа (г); то же после вулканизации в прессе (г'); то же после вулканизации в прессе и термостате (г''); продукты выделения: НF (1); C₂HF (2); F₂ (3); C₂F₄ (4) и C₂F₂ (5); Б — то же с 3-ФЭ

основными продуктами экзотермического процесса являются C_2HF , C_2F_4 , C_2F_6 и HF (рис. 3, Б).

Структурирование сополимера ТФЭ с 3-ФЭ происходит при взаимодействии основания Шиффа с двойными связями, которые образуются в результате дегидрофторирования и дефторирования мономерных звеньев (трифторметилена), соединенных по принципу «голова к голове».

Таким образом, единый механизм вулканизации каучука и пластиков, а также перекрывающиеся температурные интервалы реакций вулканизации подтверждают возможность совулканизации в этих системах.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
2 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

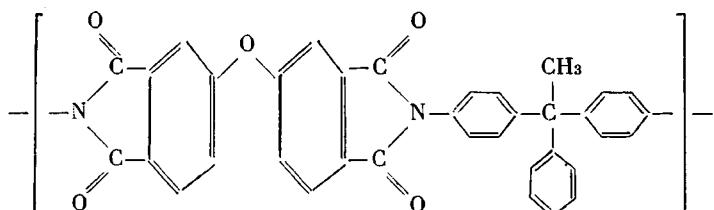
1. Ф. С. Толстухина, В. Н. Фомин, Каучук и резина, 1970, № 6, 10.
2. В. Н. Фомин, В. И. Трецалов, А. А. Соколовский, Доклад на Международной конференции Раббер-73, Прага, 1973.
3. А. С. Шашков, В. Н. Фомин, Высокомолек. соед., А15, 2766, 1973.
4. А. А. Соколовский, Ю. И. Котов, В. Н. Фомин, Высокомолек. соед., Б15, 881, 1973.
5. Х. А. Хамидов, Диссертация, 1966.
6. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, Х. А. Хамидов, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 7, 1198, 1965.
7. Л. Раих, Д. Леви, В кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
8. К. L. Paciorek, W. G. Lajiness, C. T. Lenk, J. Polymer Sci., 60, 141, 1962.
9. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
10. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.

УДК 541.64:539.107

КОНФИГУРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИИМИДА В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

Н. А. Глухов, Т. И. Гармонова, В. С. Скаэка,
С. В. Бушин, М. Г. Витовская, Л. М. Щербакова

Из химического строения повторяющегося звена изучаемого полииимида



следует, что данная макромолекула относится к такому типу молекул, в котором жесткие циклы чередуются с «шарнирными» атомами. К этому же типу строения относятся молекулы поликарбонатов [1, 2], полиоксифениленов [3] и целый ряд других полимеров. Задачей работы являлось проследить общие черты, свойственные конфигурациям их изолированных молекул. Изучение конфигурации молекулы полииимида проводили методами определения гидродинамических параметров (характеристической вязкости, констант поступательной диффузии и седиментации) и динамооптических характеристик в широком интервале молекулярных весов $M=7 \cdot 10^3$ — $2,8 \cdot 10^5$ (растворитель — ДМФ). Изучали два образца полимера, полученные одно- и двухстадийной поликонденсацией. Исходные полимеры были