

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 6

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ
ПЕРФТОРАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Гринблат М.П., Иконицкий И.В., Гордиенко Н.Е.,
Фомичева М.М.*

С помощью ИК-спектров поглощения на примере модельного фторополимера с нитрильными группами установлено образование триазиновых циклов при его вулканизации перфторимидином. Показана возможность образования триазиновых циклов в модельном полимере в отсутствие агента вулканизации. Образование триазиновых циклов в отсутствие агента вулканизации требует более жестких условий термообработки. Экстремальная термостойкость образовавшихся поперечных сшивок подтверждается исследованием термостойкости резин в напряженном состоянии при 250°.

Перфторалкилентриазиновые полимеры обладают высокой термоокислительной стабильностью. Часть триазиновых циклов такого полимера содержит в качестве боковых групп нитрильные, которые, как предполагают, взаимодействуя в процессе вулканизации, например с перфторимидинами, образуют в качестве поперечных связей триазиновые циклы, т. е. обеспечивают в сшивках прочность и термостойкость, равную прочности и термостойкости основной цепи [1, 2].

Однако экспериментальное подтверждение возможности образования таких поперечных сшивок в настоящее время отсутствует, что объясняется, по-видимому, трудностями их идентификации из-за незначительной концентрации по сравнению с количеством триазиновых циклов в основной цепи. С целью выяснения механизма вулканизации указанных полимеров были изучены ИК-спектры поглощения модельных соединений, представляющих собой сополимеры винилиденфторида, перфтор(метилвинилового) эфира и нитрила перфторкарбоновых кислот. Предполагалось, что модельный полимер в процессе вулканизации перфторимидином также должен образовывать сшивки, содержащие триазиновые циклы.

Модельное соединение было получено в процессе эмульсионной полимеризации. В качестве эмульгатора и инициатора использовали аммонийные соли фторированных кислот и персульфат аммония соответственно [3, 4]. Образцы полимеров прессовали между фторопластовыми пленками при комнатной температуре, а также при температуре 105 и 160°. Часть полимеров подвергали дополнительной термообработке в течение 24 час. при 250°. ИК-спектры поглощения полимеров регистрировали на спектрометре фирмы «Perkin – Elmer», модель 577 в области 4000–1000 см⁻¹. Поглощение фторопластовых пленок компенсировали помещением в пучок сравнения аналогичной пленки.

На рис. 1, б представлен ИК-спектр поглощения спрессованной при комнатной температуре пленки модельного фторосодержащего полимера с нитрильными группами. Из рассмотрения спектра следует, что наряду с полосами поглощения 3038, 2990 и 2264 см⁻¹, относящимися к валентным колебаниям C—H и C≡N соответственно, имеется область сплошного поглощения 1400–1200 см⁻¹, состоящая из очень интенсивных и перекры-

вающихся полос валентных колебаний C—F и C—O—C [5]. Кроме того, в спектре наблюдается ряд широких полос у 3200, 2400, 2050, а также 1750 и 1650 cm^{-1} .

При интерпретации указанных полос предполагалось, что часть из них обусловлена наличием в полимере молекул аммонийных солей перфторкарбоновых кислот, которые присутствуют в реакционной смеси при полимеризации, или продуктов взаимодействия кислот с группами C≡N. Для подтверждения такого предположения был изучен ИК-спектр поглощения модельного соединения — аммонийной соли перфторэнантовой кислоты

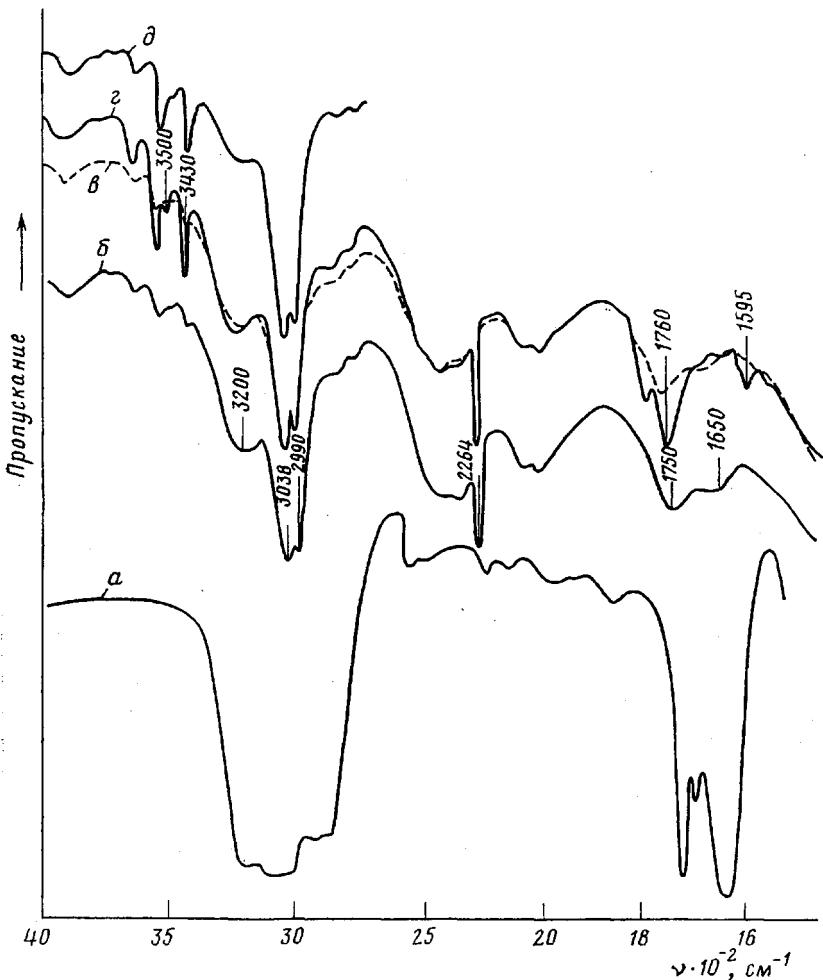


Рис. 1. ИК-спектры поглощения аммонийной соли (а); исходного модельного полимера (б); модельного полимера, прогретого в течение 20 мин. при 100° (с) и 120 мин. при 160° (е), и модельного полимера, выдержанного в вакууме при 200° 20 мин. (д)

(рис. 1, а). Из рисунка следует, что в ИК-спектре указанного соединения имеются интенсивные полосы поглощения при 3200 , 1750 и 1650 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям N—H в группе NH_4^+ , валентным и деформационным колебаниям C=O и NH соответственно [5]. Сравнение спектров а и б рис. 1 убеждает, что полосы поглощения 3200 , 1750 и 1650 cm^{-1} в спектре полимера действительно соответствуют колебаниям атомов в молекулах эмульгатора. Относительно интерпретации остальных полос, проявляющихся в ИК-спектре полимера, каких-либо определенных выводов сделать не представляется возможным. Прогревание модельного полимера в течение 20 мин. при 100° не меняет вида спектра

(рис. 1, *в*). Однако более жесткие условия прогревания (160° , 120 мин.), соответствующие условиям вулканизации в прессе, приводят к существенным изменениям (рис. 1, *г*). В спектре в области валентных колебаний NH появляются две полосы 3540 , 3430 см^{-1} , характерные для NH₂-групп в молекуле первичного и 3500 см^{-1} — NH-групп — вторичного аминов, а также 1760 см^{-1} валентных C=O и 1595 см^{-1} деформационных колебаний NH₂ [6]. Возникновение полос, отвечающих колебаниям NH, по-видимому, можно объяснить присутствием в полимере протонодонорных центров. Предполагалось, что такими центрами могут быть как следы влаги в самом полимере, так и паров воды в окружающей среде. Для выяснения правомерности такого предположения были изучены ИК-спектры поглощения

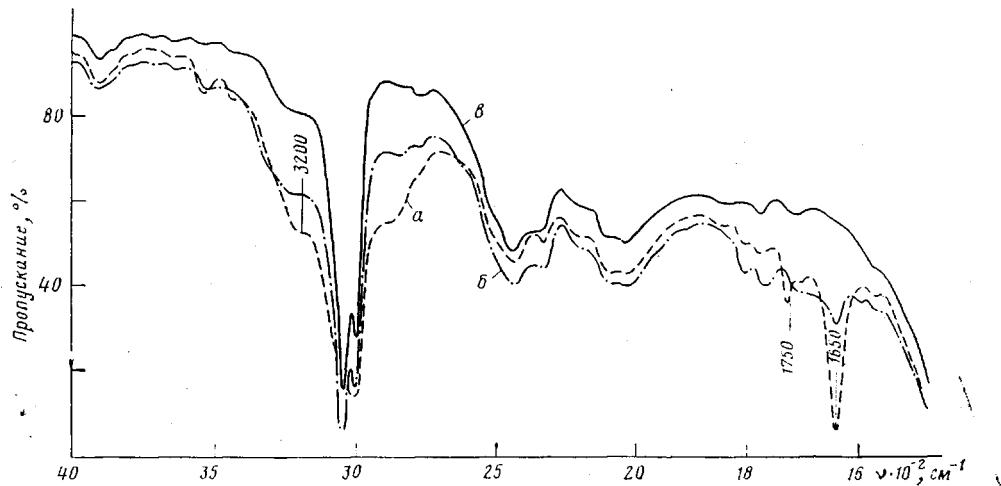


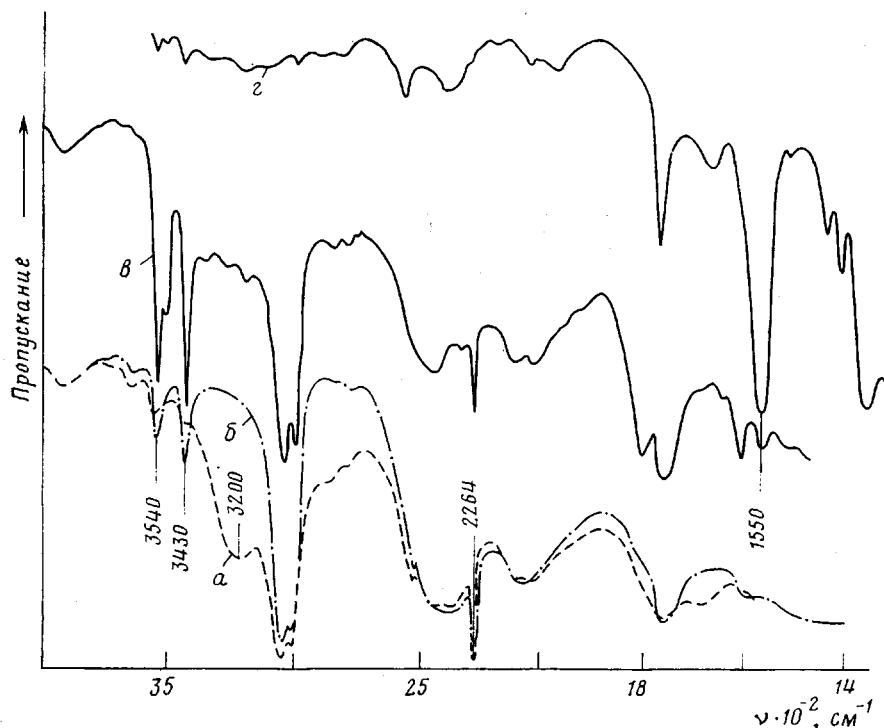
Рис. 2. ИК-спектры поглощения полимера без нитрильных групп с введенным эмульгатором и прогретого 20 мин. при 100° (*а*), полимера, прогретого 120 мин. при 160° (*б*) и полимера без эмульгатора, прогретого 120 мин. при 160° (*в*)

пленки модельного полимера в области 4000 – 2700 см^{-1} , который подвергался нагреванию при температуре 200° в течение 20 мин. при постоянном вакуумировании (рис. 1, *д*). Из сравнения спектров *г* и *д* (рис. 1) следует, что в условиях, исключающих влияние влаги, вид спектра не изменяется. С другой стороны, возникновение полос в области валентных колебаний NH, вероятно, можно отнести за счет изменений, вызванных взаимодействием полимера и продуктов термического разложения эмульгатора. Чтобы выяснить, какие группы в полимере ответственны за механизм взаимодействия, был изучен спектр модельного фторполимера, не содержащего нитрильных групп, в который предварительно вводили эмульгатор (рис. 2, *а*). Нагревание пленки такого полимера в течение 20 мин. при 100° не приводит к изменениям в спектре (рис. 2, *а*). В спектре отчетливо проявляются полосы: 3200 , 1750 и 1650 см^{-1} , принадлежащие самому эмульгатору. Повышение температуры до 160° заметно уменьшает интенсивность полос поглощения эмульгатора (рис. 2, *б*). В то же время в области NH-валентных колебаний не обнаруживается новых полос. Такое явление указывает на разложение эмульгатора под действием температуры без образования новых связей, способных проявиться в спектре. Прогревание в аналогичных условиях пленки модельного полимера, не содержащего нитрильных групп и эмульгатора, также не выявляет новых полос в области NH-валентных колебаний (рис. 2, *в*).

Наиболее наглядно процесс взаимодействия можно наблюдать на примере модельного полимера с нитрильными группами, имеющего заметное количество эмульгатора (рис. 3, *а*). Термообработка такого полимера в течение 30 мин. при 250° приводит к исчезновению полос поглощения

у 3200 см^{-1} и появлению полос 3540 и 3430 см^{-1} , одновременно происходит уменьшение интенсивности полосы при 2264 см^{-1} , отнесенной к $\text{C}\equiv\text{N}$ -валентным колебаниям (рис. 3, б).

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что в процессе прогревания полимера, содержащего нитрильные группы и мо-



1550 cm^{-1} , которую, по-видимому, следует отнести к валентному колебанию $\text{C}=\text{N}$ в сопряженной системе типа триазинового цикла. Такое заключение основывается на аналогии со спектром фторполимера с триазиновыми циклами в молекулярной цепи (рис. 3, г), где также при 1550 cm^{-1} имеется интенсивная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ в триазиновом цикле [5].

Возможность образования триазинового цикла при 250° в отсутствие агента вулканизации позволяет предположить, что при введении имидина

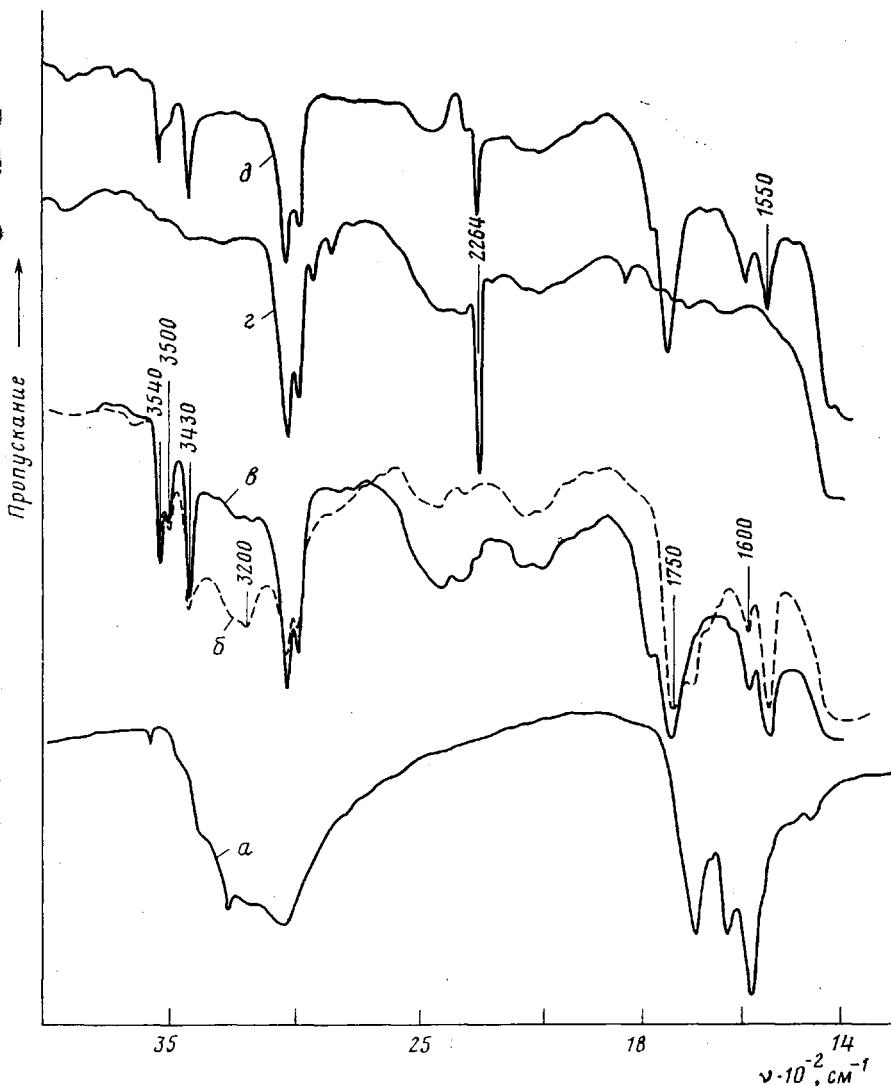


Рис. 4. ИК-спектры поглощения имидина перфторкарбоновой кислоты (а); полимеров с перфторимидином, прогретых в течение 120 мин. при 160° (б) и 24 час. при 250° (в); исходного полимера, полученного без эмульгатора (г) и полимера без эмульгатора с перфторимидином и прогретого 24 час. при 250° (д)

перфторкарбоновой кислоты будет наблюдаться более интенсивное проявление этой реакции. На рис. 4, б, в представлены ИК-спектры поглощения пленки модельного фторсодержащего полимера в присутствии перфторимидина, прогретого при 160 и 250° . Действительно, прогревание пленки модельного полимера, содержащего нитрильные группы, в присутствии имидина перфторкарбоновой кислоты уже при 160° приводит к резкому

увеличению интенсивности полосы 1550 см^{-1} (рис. 4, б). Одновременно исчезает полоса 2264 см^{-1} валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ и появляются полосы 3540 , 3500 , 3430 , 1750 и 1600 см^{-1} . Вместе с тем в спектре наблюдаются полосы в области 3200 и 1700 см^{-1} , которые, как следует из сравнения данного спектра со спектром имидина перфторкарбоновой кислоты (рис. 4, а), можно отнести к последнему.

Появление интенсивной полосы 1550 см^{-1} и исчезновение 2264 см^{-1} при нагревании образца до 160° указывают на то, что нитрильные группы прореагировали с агентом вулканизации, образовав триазиновые циклы, NH и NH_2 -группы, согласно схеме I. Дальнейшее повышение температуры (рис. 4, в) углубляет процесс и вызывает разложение остатка непрореагированного агента вулканизации (исчезает полоса 3200 см^{-1}).

Способ получения полимера эмульсионной полимеризацией, как было отмечено ранее, не исключает присутствия в нем некоторого количества остатка неомытого эмульгатора, который при нагревании вступает в реакцию с нитрильными группами. Поэтому в нашем случае при вулканизации имеет место наложение двух процессов; взаимодействие $\text{C}=\text{N}$ -групп как с агентом вулканизации, так и с эмульгатором.

С целью разделения этих процессов был изучен ИК-спектр поглощения модельного полимера, синтезированного в отсутствие эмульгатора (рис. 4, г). Оказалось, что при вулканизации такого полимера имидином перфторкарбоновой кислоты (250° , 24 час.) в ИК-спектре наблюдается (рис. 4, д) так же, как и в случае присутствия эмульгатора, появление полосы 1550 см^{-1} , отвечающей колебанию $\text{C}=\text{N}$ в триазиновом цикле.

Дополнительной иллюстрацией образования триазиновых циклов в поперечных спицках модельного полимера является высокая термостойкость в напряженном состоянии при 250° . На рис. 5 представлены изменения остаточных деформаций резин на основе перфторалкилентриазинового полимера и модельного образца. Из приведенной зависимости следует, что их термостойкости соизмеримы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
31 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Griffin, Rubber Chem. and Technol., 39, 1178, 1966.
2. W. E. Dorfmann, Rubber Chem. and Technol., 39, 1175, 1966.
3. Пат. Франции 1325578, 1963; Bull. offic. Propri. Industr., 4, 4811, 1963.
4. K. Gladding, R. Sullivan, Пат США 3546186, 1970; РЖХим 1971, С260П.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
7. H. C. Brown, P. D. Schuman, J. Turnbull, J. Organ. Chem., 32, 231, 1967.
8. H. C. Brown, P. D. Schuman, J. Organ. Chem., 28, 1122, 1963.

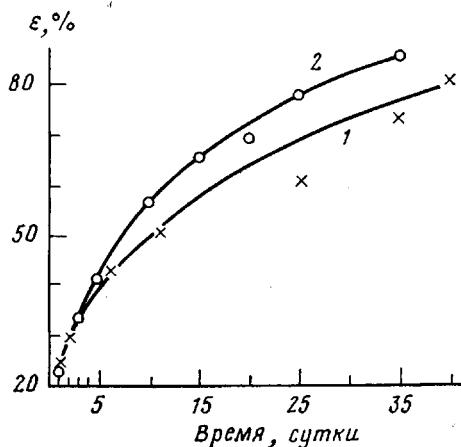


Рис. 5. Кривые зависимости остаточной деформации ϵ сжатия модельного фторполимера (1) и перфторалкилентриазинового полимера (2) от времени выдержки резин при 250°

THE STUDY OF THE VULCANIZATION PROCESS
OF PERFLUOROALKYLENETRIAZINE POLYMERS BY THE METHOD
OF IR SPECTROSCOPY

Grinblat M. P., Ikonitsky I. V., Gordienko N. E., Fomicheva M. M.

S u m m a r y

Using IR spectroscopy and as an example a model fluoropolymer with nitrile groups, the formation of triazine cycles is found under its vulcanization by perfluoroimidine. A possibility of the formation of triazine cycles in the model polymer in the absence of vulcanization agent is shown. The formation of triazine cycles in the absence of vulcanization agent demands more rigid conditions of thermal treatment. The extremal thermostability of the formed transversal crosslinks is confirmed by the study of thermostability of rubbers under the prestressed state at 250°.
