

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ**

**Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Шадрина Н. Е.,
Клещева М. С., Панишин Ю. А.**

В последние годы значительная часть публикаций по термическому разложению фторополимеров посвящена изучению ПВДФ. Определены продукты термического разложения полимера при достаточно глубоких степенях превращения [1], высказаны предположения относительно механизма этого процесса [1, 2]. Однако авторы исследовали, как правило, случайные образцы полимера и не делали попыток связать поведение ПВДФ при термическом воздействии с условиями его синтеза.

Настоящая работа посвящена исследованию начального периода пиролиза ПВДФ, полученного в различных средах с использованием различных классов инициаторов.

Исследовали образцы гомополимера винилиденфторида (ВДФ), полученные в полярной (водной) и неполярной (перфторциклогексан — ПФЦБ) среде под действием органической и неорганической перекисей. В водной среде полимеризацию проводили с $K_2S_2O_8$ [3] и с водорастворимой органической перекисью β -оксиэтил-трет-бутила [4]. В среде ПФЦБ полимеризацию осуществляли под действием органической перекиси — диизопропилпероксидикарбоната [5]. Для исследования выбраны образцы ПВДФ близкой молекулярной массы 110 000–120 000 (молекулярная масса определена методом седиментации [6]). По данным ЯМР, все образцы обладают одинаковой регулярностью построения основной цепи. Количество звеньев, присоединенных по типу «голова к голове», для исследуемых образцов находится в пределах 4–5 моль %. По данным ДТА, исследуемые образцы имеют температуру плавления в области 438–443 К независимо от способа их получения. Однако начальная температура разложения для ПВДФ, полученного под действием неорганической перекиси (образцы группы А), на 10–20° ниже, чем у образцов, полученных под действием органических перекисей в водной среде (образцы группы Б) и в неполярной органической среде — ПФЦБ (образцы группы В), и составляет соответственно 643 и 657–663 К.

Все образцы ПВДФ, подвергаемые пиролизу, предварительно сушили при 353 К в вакууме до постоянной массы. Исследование термического разложения проводили методом пиролитической газовой хроматографии на хроматографе «Цвет-110» с детектором по теплопроводности. Навеску образца ПВДФ ($2,0 \pm 0,2$ мг) помещали на платиновую лодочку и вводили в предварительно нагретую до температуры 673 К печь пиролиза. Пиролиз осуществляли в потоке гелия в течение 30, 60, 90 и 120 с. Хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПВДФ имели два основных пика, которые были идентифицированы по относительным временам удерживания на двух насадках различной полярности, как ВДФ и фтористый

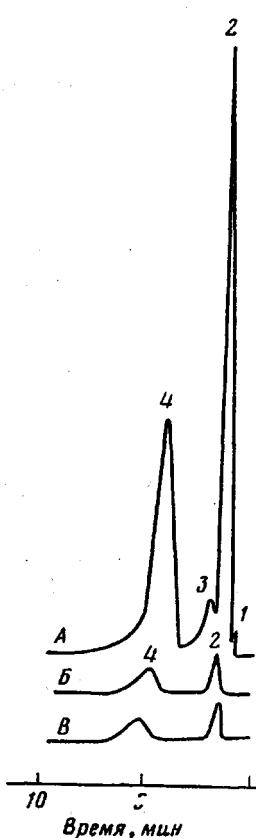


Рис. 1. Хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПВДФ (продолжительность 30 с): 1, 3 — неидентифицированные компоненты, 2 — ВДФ, 4 — HF

водород. Процесс термического разложения ПВДФ контролировали по количеству выделившихся ВДФ и фтористого водорода, определяемых по площадям соответствующих пиков на хроматограмме (рис. 1).

Установлено, что суммарное количество летучих для образцов ПВДФ группы А на порядок выше, чем для образцов ПВДФ групп Б и В (рис. 2).

Соотношение летучих продуктов разложения – ВДФ и фтористого водорода – для этих групп полимеров также различно (рис. 3). Так, у полимеров группы А количество выделившегося HF соизмеримо с количеством ВДФ, в то время как у образцов ПВДФ групп Б и В выделялся главным образом фтористый водород. По-видимому, среда полимеризации не оказывает влияния на процесс термодеструкции: суммарное количество летучих и их соотношение у ПВДФ, полученного в водной (группа Б) и органической средах (группа В), одинаково (рис. 2).

Интересно, что продукты разложения в начальный момент пиролиза у сополимеров ВДФ с 5–6 мол. % тетрафторэтилена, полученных в аналогичных указанных выше условиях [3–5], по соотношению и суммарному

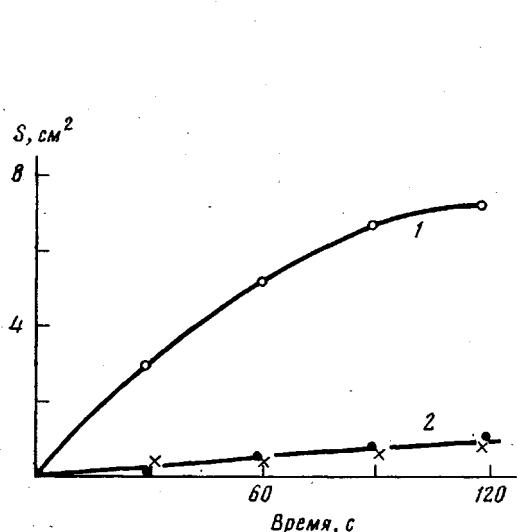


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания летучих от времени для образцов ПВДФ группы А (1) и групп Б, В (2)

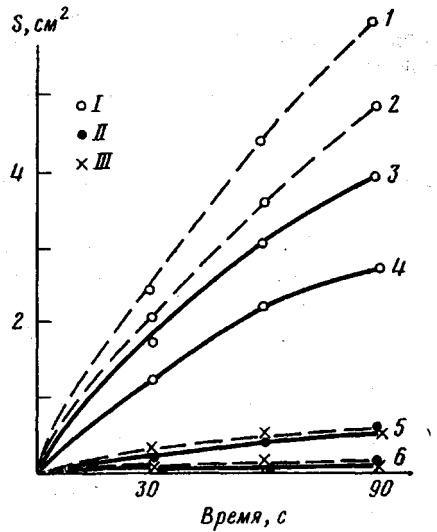


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость содержания HF (1, 3, 5) и ВДФ (2, 4, 6) от времени в летучих продуктах разложения ПВДФ – исходного (сплошная) и прогретого при 433 К в течение 3 мин (штриховая линия); образцы группы А (I), Б (II), В (III)

количеству летучих полностью идентичны таковым для соответствующих гомополимеров (рис. 3). Следовательно, дополнительное нарушение регулярности последовательностей – CH_2-CF_2 – за счет звеньев тетрафторэтилена в полимерной цепи не влияет на процесс термического разложения ПВДФ в исследуемых условиях.

Обращает на себя внимание и тот факт, что предварительное кратковременное прогревание образцов ПВДФ групп Б и В при 433 К (3 мин) не влияет на состав и количество образующихся летучих при последующем пиролизе, в то время как для образцов группы А он в 1,5 раза увеличивает суммарное количество летучих (при сохранении соотношения между выделяющимися ВДФ и HF). Можно полагать, что предварительное прогревание образцов ПВДФ группы А инициирует последующее разложение полимера.

Как было указано выше, исследуемые образцы ПВДФ имеют одинаковые физико-химические характеристики и структуру; отличие между ними заключается лишь в природе концевых групп. При персульфатном инициировании основной концевой группой является гидроксильная, поскольку сложноэфирная серосодержащая группировка неустойчива и легко гидролизуется с образованием концевого гидроксила [7]. При использовании

органических перекисей в качестве инициатора полимеризации остаток инициатора связан с основной цепью через эфирный кислород $\text{ROCH}_2\text{CF}_2 \dots$. Наличие указанных концевых групп в исследуемых образцах ПВДФ подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Более интенсивное разложение образцов ПВДФ группы А обусловлено, по-видимому, наличием полярных концевых групп $\text{HOCH}_2\text{CF}_2 \dots$, облегчающих начальный акт разложения с выделением фтористого водорода. Интересно, что наличие в концевой группе гидроксила, отделенного от основной цепи эфирным кислородом $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2 \dots$ (образцы группы Б), не вызывает ускорения процесса термического разложения.

Выделение ВДФ, можно полагать, происходит под действием аллильного эффекта, способствующего разрушению соседних связей [2], т. е. процессы дегидрофторирования и деполимеризации являются консективными и заметное выделение ВДФ наступает только при достаточно глубоком дегидрофторировании.

Таким образом, впервые показано, что в зависимости от природы концевой группы резко меняется устойчивость полимера к термическому воздействию. Следовательно, при создании высокотермостойких полимеров следует учитывать не только строение звена основной полимерной цепи, но и природу концевой группы, обусловленную выбором типа инициатора.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **B10**, 49, 1968.
2. J. M. Cox, J. Appl. Polymer, Sci., 8, 2935, 1964.
3. K. Lienhard, D. Ulmschneider, Пат. ФРГ 1939852, 1971.
4. H. C. Stevens, Пат. США 3640985, 1969.
5. Пат. Франции 1590301, 1968.
6. Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Л. С. Дунаевская, Фторопласти, «Химия», 1978, стр. 82.
7. K. L. Berry, J. H. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 738, 5195, 1951.

УДК 541.64:547.245

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПЕРОКСИСИЛАНАМИ

Нестратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П.,
Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А.

Поиск новых эффективных инициирующих систем остается одним из актуальных направлений полимерной химии. В последнее время достигнуты значительные успехи в области синтеза элементоорганических перекисей подгруппы кремния. Для использования в качестве инициаторов перспективными являются пероксисиланы строения $(\text{CH}_3)_{4-x}\text{Si}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_x$, где $x=1-3$, содержащие различные по термоустойчивости перекисные группы [1, 2]. Однако возможность практического применения пероксисиланов для инициирования радикальной полимеризации ограничена вследствие их относительно высокой термической стабильности.

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности радикальной полимеризации метил- (ММА) и бутилметакрилата (БМА) в массе, инициируемой пероксисиланами различного строения, а также приведены данные, иллюстрирующие возможность активации распада последних добавками сокатализаторов.