

УДК 541.64

РОЛЬ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

*Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Панишин Ю. А.,
Лобанов А. М.*

Исследованы образцы ПВДФ, полученные с использованием инициаторов различного типа. Установлено, что природа концевых групп ПВДФ определяет механизм разложения полимера и влияет на его термическую устойчивость, огнестойкость, диэлектрические и реологические свойства.

Синтетические углеводородные высокомолекулярные соединения содержат концевые группы (остатки используемого при их синтезе инициатора), которые, как правило, отличаются по строению от элементарных звеньев основной цепи. Поскольку содержание концевых групп незначительно (для линейных или слаборазветвленных полимеров со степенью полимеризации $5 \cdot 10^4$ мольная доля концевых групп составляет менее 0,1%), а величина энергии связей в концевых группах и элементарных звеньях практически одинакова, принято считать, что концевые группы не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на макроскопические свойства полимера.

Вместе с тем отмечалось, что концевые группы у перфторированных полимеров, полученных с использованием в качестве инициатора водородсодержащего пероксида [1], оказывают определенное влияние на их термостабильность. Так, например, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, полученный сополимеризацией под действием диалкилпероксидикарбонатов, имеет термостабильность почти на порядок ниже термостабильности сополимера, полученного под действием перфтордиацильных пероксидов. Предполагается, что это связано с более низкой прочностью связи C—H по сравнению со связью C—F (410 и 460 кДж/моль соответственно [2]).

Для водородфторсодержащих полимеров в отличие от перфторированных можно было ожидать отсутствия зависимости не только термостабильности, но и прочих свойств от состава и строения концевых групп. Однако изучение ПВДФ, полученного с использованием различных инициаторов, позволило установить, что концевые группы оказывают непосредственное и весьма существенное влияние на ряд свойств этого полимера.

В настоящей статье мы попытались обобщить имеющиеся экспериментальные данные и выяснить причину влияния природы концевых групп на важнейшие свойства ПВДФ.

Использовали образцы ПВДФ, полученные радикальной полимеризацией в водной среде под действием персульфата калия [3] (образцы ПВДФ-I), и β -оксиэтил-трет-бутилпероксида [4] (образцы ПВДФ-II). Сопоставляемые образцы имели близкие ММ ($M_w \sim 90\ 000$) и одинаковое строение основной цепи: для обоих образцов число звеньев, образованных по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту», составляло 4.4 ± 0.1 мол. %. (Строение цепи ПВДФ рассчитано по интенсивностям линий 18,3, 37,1, 39,4 м.д. спектра ЯМР ^{19}F высокого разрешения на частоте 80 МГц при 20° . Спектры получены для растворов ПВДФ в ДМФ с концентрацией 0.15 ± 0.05 г полимера/ см^3 раствора.)¹

¹ Авторы благодарят В. Л. Максимова за получение и расшифровку спектров ЯМР образцов ПВДФ.

ИК-спектры пленок толщиной 10–15 мкм, полученных прессованием образцов ПВДФ-І и ПВДФ-ІІ при 463 К и удельном давлении 29 МПа, полностью идентичны.

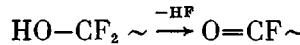
Типы концевых групп ПВДФ. Основное различие между рассматриваемыми образцами ПВДФ-І и ПВДФ-ІІ заключается в строении их концевых групп.

При персульфатном инициировании первичными радикалами, как известно, являются радикал OH· и ион-радикал ·SO₃⁻ [5]. Поскольку молекула винилиденфторида несимметрична, возможно различное ее соединение с первичным радикалом. Следовательно, концевые группы, образующиеся как при инициировании, так и при обрыве по реакции рекомбинации, могут иметь следующее строение:

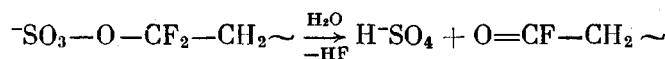


Концевые группы, образующиеся в результате реакции передачи цепи или обрыве за счет примесей, ввиду малого количества последних во внимание не принимаются.

Известно, что гидроксильная группа при углероде, связанном с фтором, чрезвычайно неустойчива [6] и в результате отщепления фтористого водорода практически мгновенно переходит в карбонильную

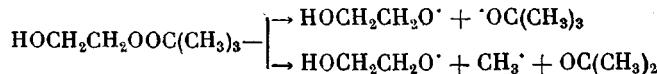


Чрезвычайно легко проходит и гидролиз сложноэфирной группировки в концевой группе II благодаря высокой поляризации связи O—C. Берри [7] методом меченых атомов показал, что при использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата калия (в отличие от метабисульфита) образуется ПТФЭ, не содержащий меченых атомов серы. Гидролиз концевой группы II также в конечном счете приводит к образованию концевого карбонила



Сложноэфирная связь в концевой группе I несколько устойчивее, чем в группе II, хотя она также подвержена гидролизу, что было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Появление полосы поглощения 3550 см⁻¹, характерной для ассоциированных гидроксильных групп, наблюдали в спектрах образцов ПВДФ-І только после обработки полимера горячим разбавленным раствором минеральной кислоты (например, серной) или после переосаждения исходного полимера из раствора в ацетоне в подкисленную воду.

Распад β-оксиэтил-*трет*-бутилпероксида мало изучен [8]. Исходя из известных данных по термическому распаду диацильных пероксидов можно предположить, что при его распаде возникает по крайней мере три типа первичных радикалов



Присутствие в ПВДФ-ІІ остатков как β-оксиэтильного, так и *трет*-бутильного и метильного радикалов подтверждено нами при получении ПВДФ с использованием указанного пероксида, содержащего меченные атомы в различных положениях. В любом из возможных вариантов присоединения этих радикалов к молекуле винилиденфторида образуются устойчивые, негидролизуемые и неионизированные концевые группы, что является основным отличием образцов ПВДФ-ІІ от ПВДФ-І.

Влияние природы концевых групп ПВДФ на термоустойчивость полимера. Устойчивость ПВДФ с различными концевыми группами к терми-

ческому воздействию исследовали методами теплового старения при 408 и 418 К в течение 5000 ч и низкотемпературного пиролиза при 673–723 К в течение 5–60 с [9]. Методом ДТА было установлено, что исследуемые образцы имеют примерно одинаковую температуру плавления (430–434 К), однако показатели термической стабильности у образцов ПВДФ-II оказались существенно выше, чем у ПВДФ-I (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение термической устойчивости образцов ПВДФ-I и ПВДФ-II

Образец	Температура, К			Термостабильность *, %
	плавления	начала разложения	10%-ной потери в весе	
ПВДФ-I	432–434	613–618	678–681	0,35–0,55
ПВДФ-II	430–433	656–667	698–706	0,15–0,25

* Потеря в весе за 1 ч при 573 К.

Стабильность полимеров при термостарении оценивали по изменению механических характеристик прессованных образцов (по ГОСТ 11262-78) и показателя текучести расплава, определяемого при 493 К (по ГОСТ

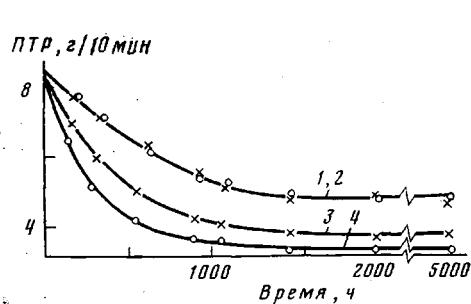


Рис. 1

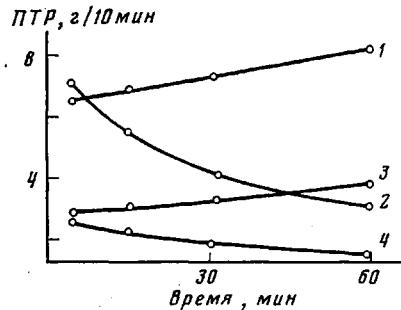


Рис. 2

Рис. 1. Изменение показателя текучести расплава (ПТР) при 493 К и нагрузке 10 кг у образцов ПВДФ-II (1, 2) и ПВДФ-I (3, 4) после их экспозиции в течение 5000 ч при 408 (1, 3) и 418 К (2, 4)

Рис. 2. Изменение ПТР образцов ПВДФ-I (2, 4) и ПВДФ-II (1, 3) с увеличением времени прогревания расплава при 533 К

11645-78). При экспозиции в течение 5000 ч при 408, 418 К значение предела прочности при растяжении у исследуемых образцов ПВДФ практически не меняется. Существенное изменение претерпевает показатель текучести расплава. Как видно из рис. 1, в обоих случаях он снижается в течение первых 900–1000 ч экспозиции, после чего остается практически постоянным. Вместе с тем величина изменения показателя текучести расплава у ПВДФ-I достигает 50–55% от исходного и зависит от времени прогревания, у ПВДФ-II изменение показателя текучести рас-

Таблица 2

Зависимость показателей горючести ПВДФ от природы концевых групп

Образец	Кислородный индекс, %	Предельная концентрация O ₂ , %
ПВДФ-I	75–100	57–61
ПВДФ-II	31–32	23–24
ПВДФ-II + 5% окисла металла	57–59	45–47

пластика не зависит от температуры экспозиции и составляет ~40% от исходного.

Различно также изменение показателя текучести расплава у исследуемых образцов при увеличении времени прогревания расплава при 533 К. Так, у образцов ПВДФ-І с увеличением времени прогревания расплава с 15 до 60 мин показатель текучести расплава снижается на

Таблица 3

Электропроводность и содержание катионов в ПВДФ, полученным в различных условиях

Среда	Способ	$\gamma, \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Содержание катионов, вес. %					
			$\text{Fe}^{+3} \cdot 10^4$	$\text{Mn}^{+3} \cdot 10^6$	$\text{Co}^{+3} \cdot 10^6$	$\text{Sb}^{+2} \cdot 10^6$	$\text{Zn}^{+2} \cdot 10^5$	$\text{Cu}^{+2} \cdot 10^3$
Вода	[3]	$0,25 \cdot 10^{-12}$	5,0	7,5	7,0	2,0	0,1	5,3
Вода	[4]	$0,33 \cdot 10^{-14}$	5,0	3,3	8,7	2,5	2,5	7,2
Трифтор-трихлорэтан	[12]	$0,33 \cdot 10^{-14}$	5,0	2,8	1,8	1,3	8,3	7,6

20–50% от исходного (рис. 2, кривые 2, 4), у образцов ПВДФ-ІI изменение показателя текучести расплава либо отсутствует, либо увеличивается на 5–10% (рис. 2, кривые 1, 3). Следует отметить, что увеличение времени прогревания расплава образцов ПВДФ-ІI не приводит к резкому изменению цвета, в то время как расплав ПВДФ-ІI приобретает темно-коричневую окраску. Полученные результаты по термической устойчивости ПВДФ с различными концевыми группами хорошо согласуются с данными по низкотемпературному пиролизу. Так, суммарное количество летучих продуктов для образцов ПВДФ-ІI примерно на порядок выше, чем для образцов ПВДФ-ІI [9].

По-видимому, именно неустойчивые концевые группы, присутствующие в ПВДФ-ІI, являются потенциальными центрами начала разложения полимера, сопровождающегося выделением фтористого водорода. Поскольку фтористый водород катализирует процесс дегидрофторирования ПВДФ [10], присутствие в ПВДФ-ІI неустойчивых концевых групп типа I и III делает этот полимер наиболее подверженным процессу дегидрофторирования, протекающему в силу химического строения и высокой регулярности макромолекул ПВДФ по цепному механизму. Наблюдаемое у образцов ПВДФ-ІI снижение показателя текучести расплава при прогревании – следствие процесса структурирования, протекающего в полимере вслед за реакцией дегидрофторирования [11]. Отсутствие неустойчивых концевых групп в ПВДФ-ІI приводит к значительному снижению вклада реакции дегидрофторирования в процесс термодеструкции, что, в свою очередь, уменьшает вероятность структурирования; изменение показателя текучести расплава, очевидно, связано с обычным разрывом связей C–C полимерной цепи.

Таблица 4

Влияние условий переосаждения ПВДФ на величину удельной электрической проводимости полимера

Образец	$\gamma, \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		
	после переосаждения		
	до переосаждения	в воду	в гептан
ПВДФ-І	$0,25 \cdot 10^{-12}$	$0,33 \cdot 10^{-14}$	$0,40 \cdot 10^{-12}$
ПВДФ-ІI	$0,20 \cdot 10^{-14}$	$0,22 \cdot 10^{-14}$	$0,22 \cdot 10^{-14}$

Природа концевых групп ПВДФ, влияя на его термическую устойчивость, как оказалось, определяет и способность ПВДФ к горению. Как видно из табл. 2, ПВДФ-І в отличие от ПВДФ-ІІ практически не горит. Это обусловлено тем, что в зоне прогревания у ПВДФ-І интенсивно выделяется фтористый водород, являющийся эффективным пламегасителем. Зависимость устойчивости ПВДФ к горению от его склонности к процессу дегидрофторирования подтверждается тем, что показатели огнестойкости ПВДФ-ІІ удается значительно повысить введением в этот полимер небольших добавок дегидрофторирующего агента (например, окислов металлов).

Связь диэлектрических свойств ПВДФ с природой концевых групп. Известно, что такие свойства, как тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, определяются строением цепи полимера, ее регулярностью и полярностью элементарных звеньев. Как и следовало ожидать, образцы ПВДФ, различающиеся только строением концевых групп, имеют одинаковые значения указанных диэлектрических характеристик. В то же время нами установлено существенное (на 2–3 порядка) различие значений объемной электрической проводимости γ у исследованных образцов ПВДФ.

В общем случае $\gamma = \sum \kappa_i n_i q_i$, где n_i – концентрация носителей зарядов; q_i – величина зарядов; κ_i – подвижность носителей зарядов.

Поскольку строение и структура, в том числе надмолекулярная, у ПВДФ-І и ПВДФ-ІІ одинаковы, можно считать, что величина κ_i для исследуемых образцов практически не меняется. Величина зарядов q_i определяется природой носителей, в частности примесями, присутствующими в полимере. Как показал нейтронно-активационный анализ, образцы ПВДФ, синтезированные как в водной среде [3, 4], так и в среде инертного растворителя 1,2,2-дифторхлор-1,1,2-дихлорфторэтана [12], имеют практически одинаковый качественный и количественный состав катионов (табл. 3). Следовательно, в данном случае величина зарядов q_i для обоих типов полимеров может быть принята постоянной. Различие в электропроводности образцов связано, очевидно, только с изменением концентрации ионизированных примесей, т. е. n_i .

Наличие собственного ярко выраженного диполя в ПВДФ-І (концевые группы І) способствует, по-видимому, диссоциации присутствующих в полимере примесей [13], т. е. к увеличению n_i .

Действительно, величина удельной электрической проводимости ПВДФ-І после переосаждения полимера из раствора в ацетоне в подкисленную воду снижается на ~2 порядка, что, по-видимому, связано с превращением при гидролизе ионизованных концевых групп типа І в неионогенные концевые группы типа ІІ. У образцов ПВДФ-І, переосажденных из раствора в ацетоне в органическую среду, например в гептан, а также у образцов ПВДФ-ІІ, переосажденных в воду или гептан, величина удельной электрической проводимости не меняется (табл. 4).

Таким образом, от выбора типа инициатора при получении ПВДФ зависят не только его термическая устойчивость, но и удельная электрическая проводимость. В целом проведенное на примере ПВДФ исследование позволило показать, что концевые группы полимера могут не только определять механизм разложения полимера, но и влиять на такие важные его свойства, как термостабильность, горючесть, текучесть, электропроводность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзё Й., Масаё К., Синсукэ С. Пат. 28675/74 (Япония). – Опубл. в РЖХим, 1975, 9C262.
2. Паншин Ю. А., Малкович С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, с. 28.
3. Лингхард К., Ульминайдер Д. Пат. 359830 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1972, № 35.
4. Стивенс Х. Пат. 3640985 (США). – Опубл. в РЖХим, 1972, 24C364.
5. Waters W. A. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, № 3–4, p. 183.
6. Ловлейс А., Роуч Д., Постельник У. Алифатические фторсодержащие соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 138.

7. *Berry K. L., Peterson J. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1951, p. 5195.
8. *Рахимов А. И.* Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979, с. 163.
9. *Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Шадрина Н. Е., Клеццева М. С., Паншин Ю. А.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 904.
10. *Susumi Okazaki*, Nippon Kagaku Kaishi, 1975, v. 8, № 4, p. 1839.
11. *Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А., Хинькис С. С., Макеенко Т. Г.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 8, с. 1839.
12. *Амаги И., Баннай Н.* Пат. 3553185 (США).—Опубл. в РЖХим, 1971, 16C272.
13. *Измайлова Н. А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976, с. 107.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10.V.1982

ROLE OF END GROUPS IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE

*Madorskaya L. Ya., Loginova N. N., Panshin Yu. A.,
Lobanov A. M.*

Summary

The PVF₂ samples obtained using initiators of various types have been studied. The nature of end groups of PVF₂ was found to affect the mechanism of degradation of the polymer, its thermal resistance, flame resistance, dielectrical and rheological properties.