

УДК 541.64:536.6:539.2

СВЯЗЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИХ СТРОЕНИЕМ

Логинова Н. Н., Мадорская Л. Я., Подлесская Н. К.

Исследована термическая устойчивость поливинилиденфторида и сополимера тетрафторэтилена с этиленом эквимольного состава. Поливинилиденфторид разлагается по механизму дегидрофторирования и деполимеризации, а сополимер — преимущественно по механизму деполимеризации. Рассчитаны кажущиеся энергии активации дегидрофторирования полимеров, обсуждены особенности этого процесса в зависимости от типа чередования метиленовых и перфторметиленовых групп в цепи.

Высокая термическая устойчивость является одной из характерных черт фторсодержащих полимеров, во многом определяющей их практическое использование.

Известно, что термическая устойчивость этого класса полимеров находится в зависимости от содержания атомов фтора в элементарном звене [1]. В то же время сведения о влиянии взаимного расположения отдельных групп в цепях полимеров в литературе практически отсутствуют. В этой связи сопоставление одинаковых по составу, но различных по строению фторсодержащих полимеров представляет большой научный и практический интерес.

Настоящее сообщение посвящено анализу и обобщению данных по термической устойчивости поливинилиденфторида (ПВДФ) и сополимера тетрафторэтилена с этиленом (ТЭ) эквимольного состава с целью выяснения влияния типа чередования метиленовых и перфторметиленовых групп на термическую стабильность макромолекулы в целом.

Объектами исследования служили ПВДФ и ТЭ, полученные полимеризацией в водной среде под действием персульфата калия [2, 3] или β -оксиэтил-*трет*-бутилпероксида [4, 5]. Такой выбор инициаторов обеспечивал получение полимеров с полярными (OH и OSO_3H) и неполярными (OCN_3 и $\text{OCN}_2\text{CH}_2\text{OH}$) концевыми группами.

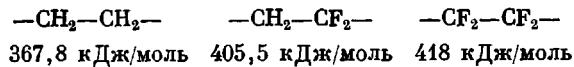
Синтезированные образцы ПВДФ представляли собой преимущественно линейные гибкоцепные полимеры [6] с высокой степенью регулярности присоединения мономерных звеньев. Доля звеньев типа «голова к голове» или «хвост к хвосту» составляла не более 5 мол. %.

Образцы ТЭ, выбранные для сопоставления с ПВДФ, имели эквимольный состав и достаточно высокую степень упорядоченности чередования звеньев мономеров. Число блоков, образованных из молекул тетрафторэтилена и этилена, не превышало в сумме 10 мол. %. Последнее подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (по полосам поглощения 770, 725 и 640 см^{-1} [7]). Отсутствие в ИК-спектрах ТЭ полосы поглощения 1390 см^{-1} , характерной для CH_3 -групп боковых цепей, свидетельствует о линейном строении выбранных образцов. Таким образом, сопоставляемые образцы ТЭ и ПВДФ можно рассматривать как высокомолекулярные изомеры, различающиеся только чередованием CH_2 - и CF_2 -групп.

Исследование термической устойчивости этих полимеров проводили методами ДТА, пиролитической газовой хроматографии [8, 9], а также путем определения потери веса образца после прогревания навески полимера ($2,0 \pm 0,0005 \text{ г}$) при 548 K в течение 5 ч. Относительную потерю в весе после прогревания полимеров использовали как характеристику термостабильности. Для определения содержания фторированного водорода в летучих продуктах разложения при 548 K образец полимера прогревали в запаянной кварцевой ампуле в вакууме, после чего фтористый водород поглощался $0,01 \text{ н. раствором NaOH}$.

В таблице приведены данные по термической устойчивости ПВДФ и ТЭ. Видно, что температура деструкции этих полимеров примерно одинакова и близка к 745 K — значению, рассчитанному по методу [10, 11] с исполь-

зованием правила аддитивности. В то же время потери веса в процессе прогревания при 548 К у сополимера в 5–10 раз превышают таковые у ПВДФ. При этом количество фтористого водорода в летучих продуктах разложения как при 548 К (рис. 1), так и при температурах пиролиза (рис. 2) у ПВДФ значительно выше, чем у ТЭ. Это свидетельствует о том, что механизм термической деструкции этих полимеров различен. Если в ПВДФ практически все связи С–С основной цепи равнозначны, то в ТЭ в зависимости от заместителей при атомах углерода существует 3 типа С–С-связей с разной энергией [12]



Энергия связей С–Н в углеводородах, как известно, составляет 410–435 кДж/моль, а во фторсодержащих соединениях 435 кДж/моль [12].

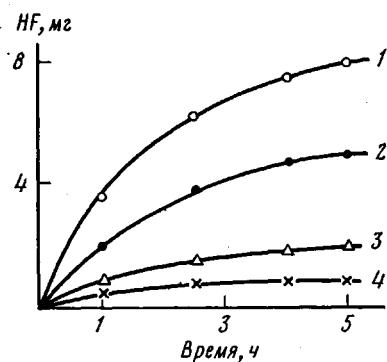


Рис. 1

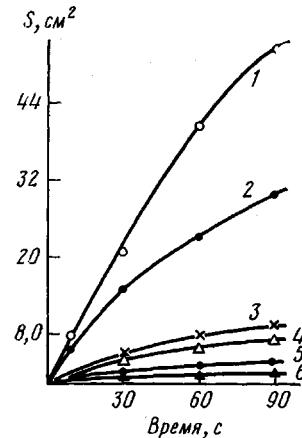
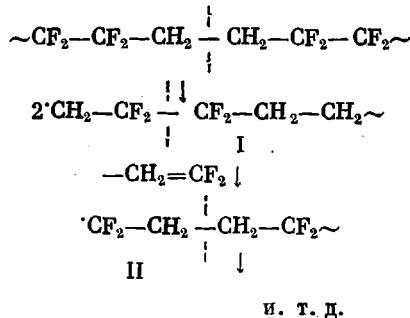


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося фтористого водорода от времени прогревания при 548 К в летучих продуктах деструкции ПВДФ (1, 3) и ТЭ (2, 4) с полярными (1, 2) и неполярными концевыми группами (3, 4)

Рис. 2. Зависимость содержания фтористого водорода от времени в летучих продуктах разложения ПВДФ с полярными (1, 3) и неполярными концевыми группами (5, 6) и ТЭ с полярными концевыми группами (2, 4) при анализе ПГХ при 673 К (3, 4, 6) и 723 К (1, 2, 5)

Приведенные значения энергий связей показывают, что наиболее слабым местом в цепи ТЭ оказывается С–С-связь этиленового звена. Разрыв этой связи приводит к образованию двух радикалов одинакового строения



После начального акта (разрыва связи С–С этиленового звена) процесс деструкции развивается по С–С-связи соседнего тетрафторэтиленового звена, ослабленной поляризацией за счет появления неспаренного электрона у концевой метиленовой группы. Как видно из схемы, термодеструкция ТЭ при отсутствии отклонений в регулярности чередования звеньев

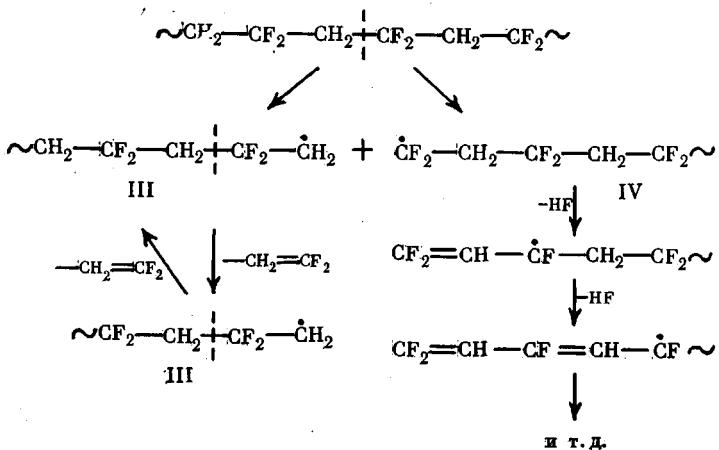
Экспериментальные данные по термической устойчивости ПВДФ и ТЭ

Полимер	Способ получения	Термостабильность, %	Температура (по ДТА), К				$\Delta T^*,$ К
			плавления	начала разложения	10%-ной потери веса	деструкции	
ПВДФ	[2]	0,40–0,60	430–433	656–667	698–706	720–730	225–235
	[4]	0,15–0,25	432–434	613–618	678–681	700–725	180–185
ТЭ	[3]	1,20–2,15	533–543	588–623	723–730	735–745	65–85
	[5]	1,00–1,20	538–548	563–577	673–690	685–705	20–40

* Разница между температурой начала разложения и температурой плавления.

сомономеров должна сопровождаться только выделением винилиденфторида, что подтверждается экспериментально [8].

При разрыве С—С-связи основной цепи ПВДФ в отличие от ТЭ образуется два вида радикалов, в которых неспаренный электрон вызывает дополнительную поляризацию и, следовательно, происходит ослабление соседних связей, находящихся в β-положении. В результате в макрорадикале III наименее прочной оказывается связь С—С, ее разрыв приводит к выделению винилиденфторида, и, таким образом, деструкция макрорадикала III идет по механизму деполимеризации. В макрорадикале IV происходит разрыв связи С—Н и отрыв атома водорода от соседнего с концевой перфторометиленовой группой атома углерода влечет за собой отщепление фтора с образованием фтористого водорода



Строгое чередование CH_2 - и CF_2 -групп в ПВДФ облегчает дегидрофотополимеризацию, которое, как видно из схемы, развивается по цепному механизму. Образовавшиеся при этом сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$ препятствуют деструкции цепи по механизму деполимеризации.

Таким образом, термодеструкция ПВДФ при 548–723, как и при 408–423 К [13], состоит из двух конкурирующих реакций — дегидрофторирования и деполимеризации.

Рассмотренные выше схемы термического распада ПВДФ и ТЭ позволяют понять причину более высокой термостабильности ПВДФ, обусловленной выделением сравнительно «легкого» компонента — фтористого водорода, с последующей стабилизацией макромолекулы в отличие от ТЭ, в котором преобладает деполимеризация. По-видимому, нарушение регулярности построения цепи как в ПВДФ, так и в ТЭ может приводить к переходу от деполимеризации к дегидрофторированию и наоборот.

Неодинаковое чередование CH_2 - и CF_2 -групп в ПВДФ и ТЭ приводит к различному влиянию концевых групп на термическую устойчивость макроцепей. Как видно из данных рис. 1 и 2, у ТЭ с неполярными концевыми группами выделение фтористого водорода весьма незначительно и обусловлено, вероятно, некоторым нарушением регулярности структуры. При замене неполярных концевых групп на полярные наблюдается увеличение содержания фтористого водорода в продуктах деструкции. Следовательно, введение полярных групп в ТЭ влечет за собой изменение механизма термического разложения, приводя к дегидрофторированию.

Увеличение количества выделяющегося фтористого водорода при замене неполярных концевых групп на полярные было показано нами ранее для ПВДФ [9]. Из рис. 1, 2 видно, что для ТЭ эта зависимость выражена значительно слабее, чем для ПВДФ, что может быть связано с различным строением концевых структур в рассматриваемых полимерах. Так, у ТЭ в отличие от ПВДФ концевые структуры содержат последовательности из двух метиленовых групп с одинаковыми заместителями: $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$ (ТЭ), $\sim\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$ (ПВДФ). Такое строение конца цепи ТЭ препятствует отрыву атома водорода от метиленовой группы последнего звена и, следовательно, затрудняет дегидрофторирование по сравнению с той же реакцией в ПВДФ.

По экспериментальным данным были рассчитаны отношения констант скорости дегидрофторирования при 723 К для ТЭ и ПВДФ, различающихся содержанием полярных и неполярных групп. Для ТЭ это отношение равно 6, для ПВДФ — 18. Следовательно, вклад дегидрофторирования, инициированного полярными концевыми группами, при термораспаде ТЭ в 3 раза меньше, чем при термораспаде ПВДФ.

Рассчитанные значения кажущихся энергий активации для полимеров с полярными концевыми группами составляют ~ 134 кДж/моль (ПВДФ) и ~ 297 кДж/моль (ТЭ). Энергия активации дегидрофторирования ПВДФ с неполярными концевыми группами равна ~ 88 кДж/моль. Существенное увеличение скорости дегидрофторирования ПВДФ с полярными концевыми группами при одновременном увеличении энергии активации указывает на то, что при появлении полярных концевых групп в ПВДФ кроме дегидрофторирования, протекающего в результате статистического разрыва основной цепи (макрорадикал IV), появляется дегидрофторирование, начинающееся с концов макромолекул и требующее значительно меньшей затраты энергии (~ 46 кДж/моль). Для ТЭ эта реакция энергетически более затруднена.

Таким образом, впервые показано, что для высокомолекулярных изомеров ПВДФ и ТЭ основным фактором, определяющим термическую устойчивость, является тип чередования метиленовых и перфторметиленовых групп, который обусловливает различный механизм процессов, протекающих при термической деструкции этих полимеров.

Авторы выражают благодарность Н. Е. Шадриной за предоставленные данные пиролитической газовой хроматографии полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Логинова Н. Н., Кочкина Л. Г., Мадорская Л. Я., Ерохова В. А. III Всес. конф. по химии фторорганических соединений. В кн.: Тез. докл. Одесса: Изд-во Одесск. политехи. ин-та, 1978, с. 4.
2. Стэллинг Г. Пат. США 3708463.—Опубл. в РЖХим, 1973, № 21C101.
3. Сумаго М. Пат. 1988/65 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1968, № 4C186.
4. Линхард К., Ульминшнейдер Д. Пат. 359830 (СССР).—Опубл. в Бюлл. открытия, изобр. Промышл. образцы, товарные знаки, 1972, № 35, с. 166.
5. Stevens T. Пат. 1312036 (Великобритания).—Опубл. в РЖХим, 1973, № 20C287.
6. Отрадина Г. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980, с. 67.
7. Пирожная Л. Н., Тарутина Л. И. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, № 5, с. 862.
8. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлесская Н. К., Санников С. Г. Ж. аналит. химии, 1981, т. 3, № 6, с. 1125.
9. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Паншин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 904.

10. Мареев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2013.
11. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Бычко К. А., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2051.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 134.
13. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Панишин Ю. А., Хилькис С. С., Макеенко Т. Г. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 8, с. 1839.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14.VI.1982

RELATION OF THERMAL STABILITY OF PARTIALLY FLUORINATED POLYMERS WITH THEIR STRUCTURE

Loginova N. N., Madorskaya L. Ya., Podlesskaya N. K.

Summary

The thermal stability of polyvinylidene fluoride and copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene of equimolar composition has been studied. Polyvinylidene fluoride is shown to degrade following the mechanism of dehydrofluorination and depolymerization, while the degradation of copolymer presumably obeys the mechanism of depolymerization. The appearing activation energies of dehydrofluorination are calculated. The features of this process dependent on the type of alternation of methylene and perfluoromethylene groups in the chain are discussed.