

УДК 541.64:547.321:546.171.1

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С АММИАКОМ

Костров Ю. А., Великанова И. М., Литовченко Г. Д.,  
Рейбарх Ф. Э., Андреева И. Н., Ефремов В. Я.,  
Бондаренко А. Г.

Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и ДТА изучены химические и структурные изменения сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена при его обработке аммиаком. Сделаны предположения о протекающих химических реакциях и причинах высокой проницаемости аммиака через модифицированный сополимер.

В работе [1] показано, что аммиак взаимодействует с фторпластом 42 (Ф-42) — сополимером винилиденфторида и тетрафторэтилена.

В результате образуется соединение оранжевой окраски, нерастворимое в ацетоне. Аммиак хорошо сорбируется модифицированным полимером и обладает высокой проницаемостью.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования химических и структурных изменений Ф-42 при его обработке аммиаком, на основании которых сделаны предположения о протекающих химических реакциях и причинах высокой проницаемости аммиака через модифицированный сополимер.

Исходные пленки толщиной 10–12 мкм получали испарением растворителя из 15%-ных ацетоновых растворов Ф-42. Коэффициент проницаемости определяли на установке, описанной в работе [2]. Пленки, обработанные на этой установке газообразным аммиаком при 20° и перепаде давления 0,6 МПА, исследовали. ИК-спектры пленок в области 400–4000 см<sup>-1</sup> снимали на спектрофотометре UR-20 при комнатной температуре и при нагревании со скоростью 5 град/мин. Термографические кривые получены на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе. Навески составляли 100 мг, скорость нагревания 2 град/мин. Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре МИ 12-01 при линейном нагревании образцов со скоростью 10 град/мин.

В ИК-спектрах исходной и обработанной аммиаком пленок наблюдаются существенные различия (рис. 1, спектры 1 и 2). Для исходного полимера характерны полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей C—F и C—H в области спектра 400–1500 см<sup>-1</sup> и две резкие полосы, относящиеся к валентным колебаниям C—H связей при 2980 и 3020 см<sup>-1</sup> [3]. После обработки пленки аммиаком появляются новые интенсивные полосы поглощения в области 1500–3500 см<sup>-1</sup>, которые свидетельствуют об образовании новых связей при взаимодействии сополимера с аммиаком.

Новые полосы 1495, 1550 и 1595 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям N—H и валентным колебаниям C=N образующихся новых связей. Полоса 1645 см<sup>-1</sup> по своему положению в спектре и интенсивности относится к валентным колебаниям возникающих связей C=C. Полосы 2010, 2080 и 2265 см<sup>-1</sup> характерны для колебаний связей солевого типа: =NH<sup>+</sup>, =NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. В области 2600–3400 см<sup>-1</sup> находятся полосы поглощения валентных колебаний связей N—H. В модифицированном образце возникают кислородсодержащие группы, о чем свидетельствует появление в спектре полосы 1720 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям связей C=O, и полосы 3510 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям связей O—H. С увеличением продолжительности обработки сополимера аммиаком ин-

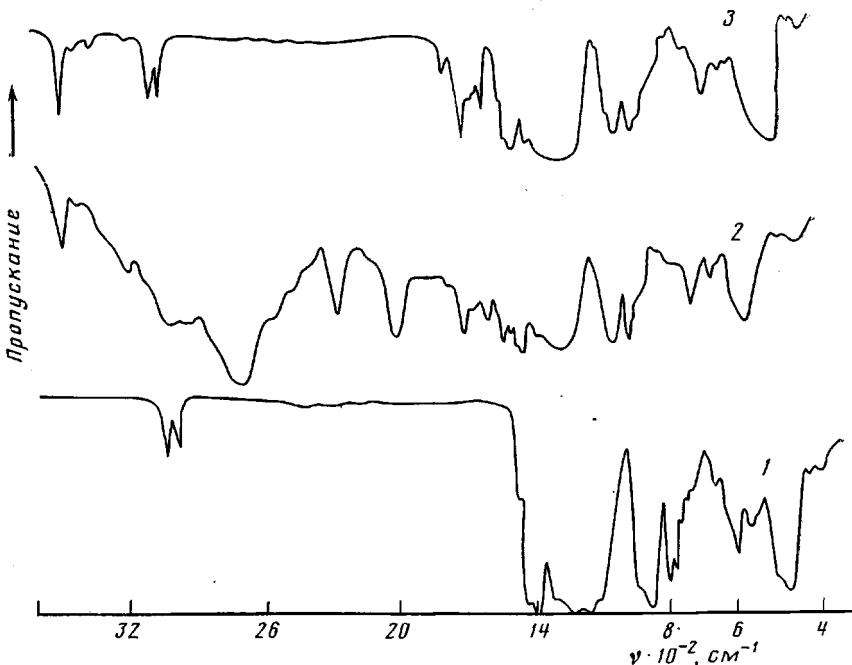


Рис. 1. ИК-спектры пленок сополимера Ф-42: 1 – исходная; 2 – обработанная аммиаком в течение 24 ч; 3 – обработанная аммиаком и прогретая при 200° в течение 1 ч

тенсивность полос, появляющихся в спектре, постепенно нарастает (рис. 2). При обработке в течение 3 ч еще не достигается насыщения, т. е. наблюдаемые изменения вызваны медленно протекающими реакциями в цепях полимеров. Нарастание интенсивности указанных новых полос происходит симбатно с увеличением содержания гель-фракции и коэффициента проницаемости аммиака [1].

Прогревание обработанного аммиаком полимера при 200° приводит к исчезновению в спектре полос поглощения в области 2500–3400 см<sup>-1</sup>, отвечающих за аммонийные солевые связи (рис. 1, кривая 3). Исчезновение этих связей свидетельствует о распаде аммонийных солей с выделением NH<sub>3</sub> или HF. Характер изменения интенсивности полос при прогревании модифицированного сополимера показывает, что разрушение этих связей происходит при 140° (рис. 3).

Прямыми доказательством выделения NH<sub>3</sub> и HF из пленок, обработанных аммиаком, служат масс-спектрометрические исследования продуктов, выделяющихся в процессе пиролиза этих пленок. Температурные зависимости скоростей выделения NH<sub>3</sub> и HF приведены на рис. 4. Максимальная скорость выделения аммиака наблюдается при 140–150°, а интенсивное образование HF происходит при более высоких температурах, сильно зависящих от времени обработки образца аммиаком. Если в исходном сополимере дегидрофторирование происходит при температуре выше 400°, то для модифицированных пленок фтористый водород выделяется при значительно более низких температурах.

Термографические исследования показывают, что пик плавления исходного сополимера с максимумом 146° для пленок, обработанных в течение 6 ч, уменьшается, а для пленок, подвергнутых более длительной обработке, исчезает совсем (рис. 5). После обработки пленок Ф-42 аммиаком на термограммах появляются два новых пика, интенсивность которых возрастает до определенного предела по мере увеличения продолжительности обработки. Пик 131, 138° может быть связан с выделением аммиака, а второй пик (175, 192, 167°) – с выделением HF. Оба эти процесса эндотермичны. Предварительное прогревание пленок, обработанных аммиаком, приводит к удалению NH<sub>3</sub> и HF и вследствие этого к исчезнове-

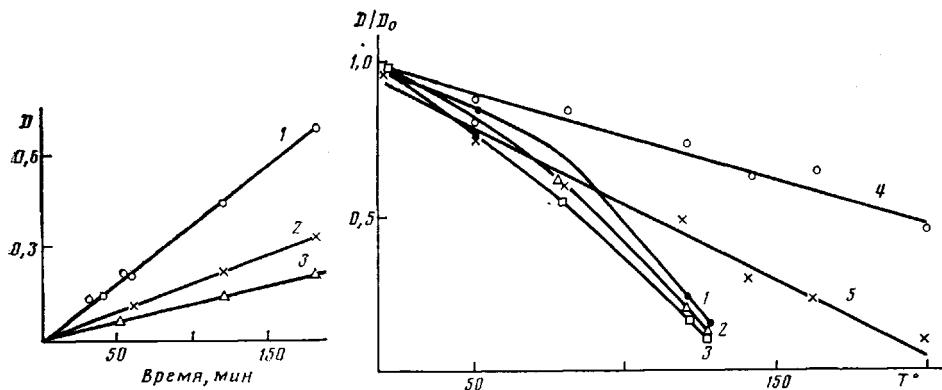


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Изменение оптической плотности полос 1645 (1), 2010 (2) и 3510 см<sup>-1</sup> (3) от продолжительности обработки пленок сополимера аммиаком

Рис. 3. Изменение оптической плотности полос поглощения 2265 (1), 2010 (2), 2080 (3), 3220 (4) и 1595 см<sup>-1</sup> (5) обработанной аммиаком пленки от температуры прогревания со скоростью 5 град/мин

нию эндопиков на термограммах прогретых пленок (рис. 5, кривые 5, 6). На этих термограммах отсутствует и характерный для исходного полимера пик плавления. Общее количество отщепляющихся газообразных продуктов растет с увеличением продолжительности обработки пленки аммиаком. Так, пленка, обработанная в течение 6 ч при 200°, теряет 7%, а обработанная в течение 48 ч – 20% исходной массы.

Всеми тремя методами получены взаимодополняющие зависимости, свидетельствующие об образовании и распаде полимерных аммонийных солей. Незначительные количественные отличия могут быть объяснены затруднениями при получении идентичных образцов и методическими особенностями работы на разных приборах. Так, несколько более высокие значения температур максимальной скорости выделения аммиака, фиксируемые при масс-спектрометрических исследованиях, по сравнению с эндопиками ДТА могут быть связаны с большей скоростью прогревания образцов. Что касается сравнения кривых скоростей выделения HF по данным масс-спектрометрических исследований с эндопиками кривых ДТА, то кажущееся несоответствие, очевидно, вызвано еще и тем, что эндопики отвечают только за выделение HF из солей, а масс-спектрометрически определена скорость выделения суммарного количества HF (включая дегидрофторирование основной полимерной цепи). Обоими методами показано уменьшение температур максимальных скоростей выделения HF с увеличением продолжительности обработки сополимера аммиаком.

На основании приведенных экспериментальных данных, а также по аналогии с процессами, происходящими при взаимодействии фторкаучуков с аммиаком [4], может быть предложен механизм взаимодействия сополимера тетрафторатиэна и винилиденфторида с аммиаком. Под действием аммиака от групп  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  отщепляется HF с образованием  $\text{NH}_4\text{F}$ , а к сильно поляризованной (за счет атома фтора) связи присоединяется аммиак. Образование  $\text{NH}_4\text{F}$  в обработанных аммиаком пленках показано прямыми методами. Поэтому выделение  $\text{NH}_3$  и HF при прогревании пленок происходит не только из модифицированного полимера, но и за счет разложения  $\text{NH}_4\text{F}$ . Максимальная скорость выделения  $\text{NH}_3$  и HF при этом (по данным масс-спектрометрии) наблюдается при  $\sim 120^\circ$ . Этот максимум для HF проявляется и при масс-спектрометрическом исследовании пленок, подвергнутых глубокой обработке аммиаком (рис. 4, кривая 5). Образовавшиеся аминогруппы в свою очередь могут вступать в реакции, сопровождающиеся дегидрофторированием, межмолекулярной спивкой, возникновением солей. Кислый характер атома водорода в сополимере за счет сильного электроотрицательного влияния соседней пер-

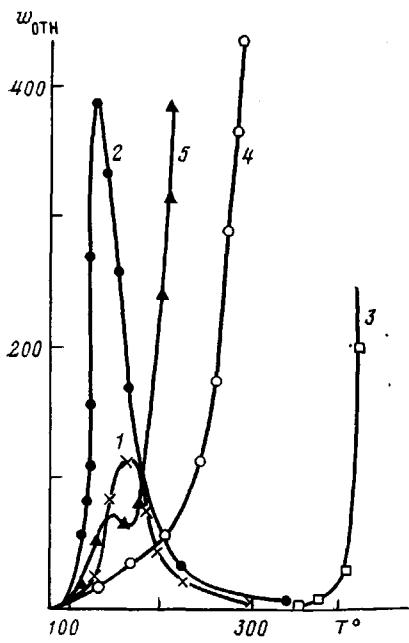


Рис. 4

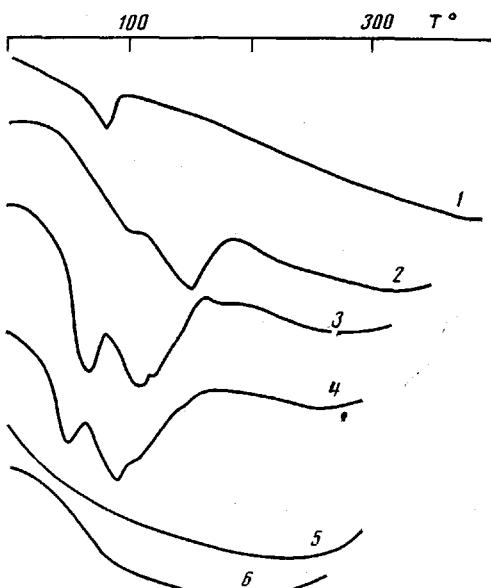
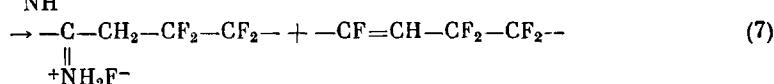
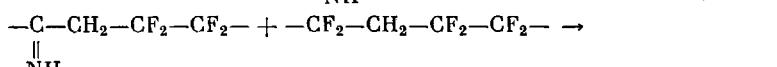
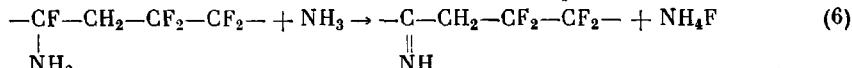
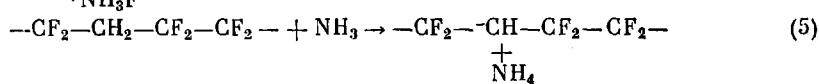
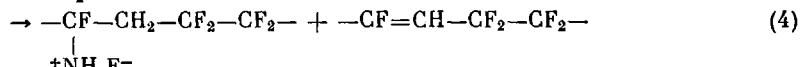
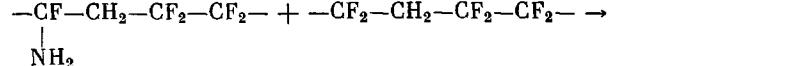
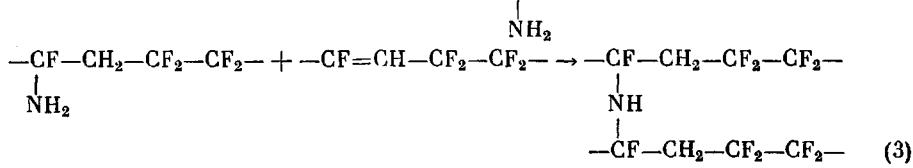
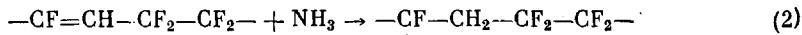
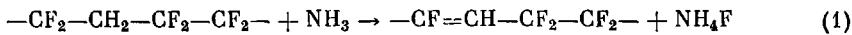


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости относительных скоростей выделения аммиака (1, 2) и фтористого водорода (3–5) по данным масс-спектрометрических исследований; 3 – исходная пленка из сополимера Ф-42; 1, 2, 4, 5 – пленки, обработанные аммиаком в течение 6 (1, 4) и 24 ч (2, 5)

Рис. 5. Термограммы образцов Ф-42: 1 – исходный; 2–4 – обработанные аммиаком в течение 6, 24 и 48 ч; 5, 6 – термообработанные при 200° в течение 1 ч образцы 3 и 4

фторалкильной группы определяет взаимодействие с аммиаком (аминами) с образованием аммонийных солей. Учитывая новые связи, обнаруженные методом ИК-спектроскопии, приведем предполагаемые реакции взаимодействия сополимера с аммиаком



Очевидно, что предложенная схема не исчерпывает все возможные реакции сополимера с аммиаком. Механизм взаимодействия носит слож-

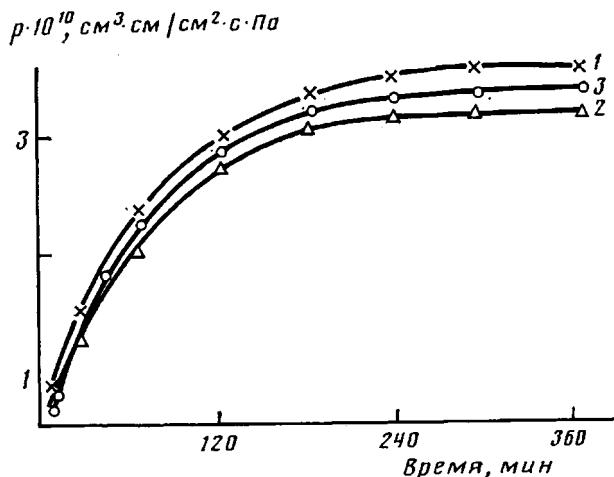


Рис. 6. Зависимость проницаемости пленок от продолжительности обработки аммиаком: 1 – исходная; 2 – обработанная аммиаком в течение 6 ч, термообработанная при  $200^\circ$  в течение 1 ч; 3 – исходная термообработанная при  $200^\circ$  в течение 1 ч

ный характер, сопровождающийся протеканием ряда последовательных и параллельных реакций в цепях полимера. Укажем на другие возможные реакции.

Постепенное углубление цвета пленок сополимеров с увеличением времени его обработки аммиаком свидетельствует об образовании не только изолированных двойных связей, но и сравнительно длинных систем сопряженных связей. Отсутствие пика плавления на термограммах модифицированных образцов сополимера, вероятно, вызвано не столько аморфизацией образца, сколько возникновением межмолекулярных сшивок, проходящих как по реакции (5), так и за счет образования межмолекулярных солевых связей и структурирования по двойным связям [4]. Появление кислородсодержащих групп может быть объяснено окислительно-деструкционными и гидролитическими процессами под действием содержащихся в аммиаке примесей кислорода и воды.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о глубоких химических изменениях в пленках Ф-42 при их обработке аммиаком при повышенных давлениях. Указанные реакции легче проходят в сополимере, чем в чистом ПВДФ, и практически не наблюдаются в тетрафторэтилене. Полученные данные показывают, что при контакте сополимера с аммиаком образуются связи двух типов. Связи, неустойчивые к прогреванию (возникающие, например, по реакциям (4), (5), (7)), являются аммонийными солевыми. При этом модифицированный сополимер может рассматриваться одновременно как соль полимерной кислоты (по реакции (5)) и соль полимерного основания (по реакциям (4), (7)). Подтверждением образования солевых связей служит выделение аммиака и фтористого водорода при прогревании и сравнительно низкая температура распада, близкая к температуре разложения низкомолекулярных аммонийных солей. Второй тип связей, устойчивых к прогреванию, придающих полимеру окраску и нерастворимость, возникает в результате превращения в цепях сополимера по остальным реакциям.

Какой же из этих типов связей отвечает за высокую сорбцию и проницаемость [1] аммиака? Опыт показал, что наблюдаемый эффект вызван наличием солевых групп. Прогревание пленки, обработанной аммиаком (рис. 6, кривая 1), при температуре выше температуры их распада приводит к существенному (более чем на порядок) понижению проницаемости аммиака (сравним конечную ветвь кривой 1 с начальной ветвью кривой 2), которая в начальный период становится даже ниже, чем для исходной пленки (за счет уплотнения структуры в результате термообработки). Группы второго типа, сохранившиеся при термообработке, не

вызывают, следовательно, эффекта повышения проницаемости. Термообработка пленки, не находившейся в контакте с аммиаком, приводит к незначительному понижению проницаемости (ср. начальные ветви кривых 1 и 3 на рис. 6). Изменение проницаемости такой пленки в процессе аминирования практически соответствует результатам испытания термообработанной модифицированной пленки. Таким образом, образование аммонийных солевых групп вызывает возрастание сродства сополимера к аммиаку, что приводит к своеобразному самоактивированию сорбции и проницаемости аммиака.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Костров Ю. А., Рейбарх Ф. Э., Великанова И. М., Бондаренко А. Г., Чевычелова Л. Н. // Пласт. массы. 1981. № 5. С. 18.
2. Бондаренко А. Г., Британ И. М. // Тр. ГИАП. М., 1976. № 41. С. 102.
3. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М., 1959. 659 с.; Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
4. Пасиорик В. // Фторполимеры/Под ред. Кнунианца И. Л., Пономаренко В. А. М., 1975. С. 242.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
30.IV.1986

#### INTERACTION OF VINYLIDENE FLUORIDE — TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER WITH AMMONIA

Kostrov Yu. A., Velikanova I. M., Litovchenko G. D.,  
Reibarkh F. E., Andreeva I. N., Yefremov V. Ya.,  
Bondarenko A. G.

#### Summary

Chemical and structural changes of vinylidene fluoride — tetrafluoroethylene copolymer treated with ammonia have been studied by IR-spectroscopy, mass-spectrometry and DTA methods. Some assumptions about proceeding chemical reactions and reasons of the high permeability of ammonia throughout modified copolymer are made.