

**ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ**

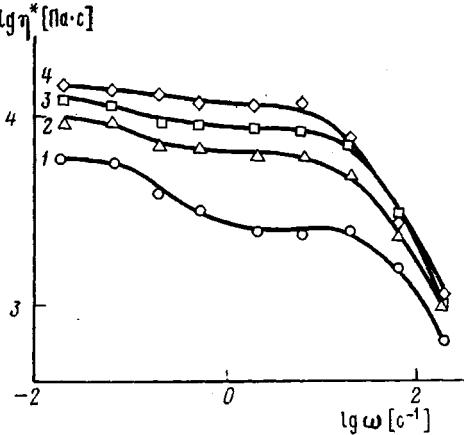
Григоров А. О., Малевская И. И., Мальцева Л. Е.,
Пирожная Л. Н., Рывкин Г. А., Федорович Е. А.

Исследование изменений структуры и свойств фторполимеров в процессе их термостарения имеет принципиальное значение для прогнозирования работоспособности готовых изделий. Старение фторводородсодержащего полимера — сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом — было изучено ранее [1]. В настоящей работе исследованы изменения характеристик ММР тетрафторэтилена с гексафторпропиленом при длительном (до $3 \cdot 10^3$ ч) выдерживании его на воздухе при 503 К. Поскольку традиционные методы оценки ММР полимеров непригодны для исследования перфторированных соединений ввиду их нерастворимости [2], для изучения изменений ММР в процессе старения использован метод определения ММР по данным реологических измерений [3] в сопоставлении с результатами, полученными независимыми методами — ИК-спектроскопией и газовой хроматографией летучих продуктов.

Исходные образцы получены методом радикальной сополимеризации в присутствии перекисного инициатора [2, 4] и представляют собой высокомолекулярные сополимеры с температурой плавления 553 К. Показатель текучести расплава (температура 643 К, нагрузка 49 Н) — 5,4 г/10 мин. Образцы для исследований представляли собой пластины толщиной 0,4 мм, полученные прессованием порошка полимера при 613 К в течение 10 мин под давлением 30 МПа. Кривые течения расплава в режиме периодического деформирования получены на реогониометре Вайсенберга ($R=18$) при 573 К. ИК-спектры регистрировали на спектрометре IR-4250. Термостабильность образцов определяли по общему количеству различных летучих продуктов Q (в процентах от веса образца), выделившихся в реакторе петлевого типа за 15 мин при 593 К в инертной среде. Газовыделение качественно и количественно изучали хроматографически методом газовой экстракции с применением детектора ионизации в пламени водорода. Предел обнаружения отдельного компонента $1 \cdot 10^{-5}$ % от веса образца.

Кривая течения исходного образца сополимера имеет перегиб в области частот $1-10$ с $^{-1}$ (рисунок), что может быть интерпретировано как проявление бимодальности ММР. С увеличением длительности термостарения кривые течения смещаются в сторону больших вязкостей, а их форма изменяется по крайней мере в области высоких частот деформирования. Расчеты показывают, что при термостарении увеличивается среднечисленная ММ от $1 \cdot 10^5$ до $2,6 \cdot 10^2$ и уменьшается показатель полидисперсности (M_w/M_n) с 5 до 2, причем основным изменениям подвергается низкомолекулярная компонента ММР.

ИК-спектры образцов после старения обнаруживают уменьшение (по



Зависимость комплексной динамической вязкости расплава η^* от частоты ω при 573 К для исходного образца (1) и полимера после старения в течение 250 (2), 1000 (3) и 3000 ч (4)

сравнению с исходными) интенсивности полос поглощения концевых групп 1770 и 1808 см⁻¹ (соответственно кислотные и сложноэфирные группы). Рассчитанные по интенсивности этих полос значения M_n для исходного образца и полимера, подвергнутого старению, удовлетворительно согласуются с величинами, полученными на основании реологических измерений (таблица).

Изменение среднечисленной ММ и термостабильности сополимера при термостарении

Длительность старения, ч	$M_n^* \cdot 10^{-3}$	Q, вес. %
0	100/85	0,019
250	150/110	—
1000	230/150	—
3000	260/260	0,007

* В числителе приведены величины, полученные по реологическим данным, в знаменателе — по ИК-спектрам.

Как показали хроматографические исследования газовыделений, в интервале 570–610 К, лежащем ниже температуры начала активного разложения сополимера (650 К), из исходных и предварительно состаренных при 503 К образцов выделяются мономеры, что свидетельствует о протекании процесса деполимеризации. Выделение летучих Q (таблица) из исходных образцов и полимера, подвергнутого старению в течение 3·10³ ч, прямо пропорционально количеству концевых групп, определенному по данным ИК-спектроскопии. По-видимому, концевые группы полимера недостаточно стабильны, и с них начинается процесс деполимеризации, идущий уже при 503 К, хотя и с низкой скоростью. В результате этого уменьшается удельный вес низкомолекулярной компоненты ММР и возрастает M_n . Отметим, что в аналогичных условиях у сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом происходит разрыв связей С—С в основной цепи с появлением короткоцепных фрагментов, что существенно изменяет высокомолекулярную компоненту ММР [1].

Таким образом, процесс термостарения исследованного сополимера принципиально иной: для фторводородсодержащего сополимера деструкция включает статистические разрывы цепи, а для перфторированного происходит путем деполимеризации макроцепей, начиная с концов.

Авторы благодарят Л. Л. Сульженко за ценные советы при обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будтов В. П., Ограчина Г. А., Рывкин Г. А., Федорович Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 7, с. 530.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 106.
3. Вагин Ю. Л., Григоров А. О., Малевская И. И. В кн.: Новое в реологии полимеров. Материалы II Всесоюз. симпоз. по реологии. Сузdal', 1981, вып. 2, с. 203.
4. Пат. 2946763 (США), 1980.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26.IV.1986