

05;10;12

Масс-спектрометрическое исследование образования летучих продуктов при нагревании сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 3 апреля 1997 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии на молекулярном уровне исследованы механизмы термодеструкции сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом. Показано, что выделение HCl и HF происходит в 2 стадии. Низкотемпературная стадия не связана с деструкцией основной цепи и обусловлена образованием редких межмолекулярных сшивок (1–2 на каждые 2 цепи). Высокотемпературная стадия наблюдается в том же температурном интервале, что и выход других продуктов термодеструкции, свидетельствующих о происходящих процессах деполимеризации.

Исследования изменений молекулярной структуры при нагревании твердых полимерных систем представляют научный и практический интерес. В работах [1–3] различными физическими и физико-химическими методами изучались изменения молекулярной структуры и свойств сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом марки KeI-F, широко используемого на практике в качестве термостойких каучуков и покрытий различного назначения [4]. Было обнаружено наличие двух температурных областей (200–300°C и свыше 300°C), в которых термодеструкция носит различный характер. При нагревании в вакууме в области 200–300°C наблюдалось уменьшение растворимости полимера (образование сетки), изменение его цвета и выделение галогенводородов HF и HCl. Изменение окраски авторы [1–3] связывали с образованием системы сопряженных связей при внутримолекулярной реакции отщепления HF и HCl. В подтверждение своих выводов они обнаружили, что при нагревании сополимера в течение длительного времени изменение окраски полимера сопровождается появлением по-

лос поглощения в ИК-спектрах, характерных для системы сопряженных связей. В результате нагревания при более низких температурах, а также на ранних стадиях нагревания (5–10 h) при 300°C сопряженные связи не наблюдались. Авторы [1–3] заключили, что уменьшение растворимости полимера и образование сетки не связаны с выделением HF и HCl. К такому же выводу привело сопоставление изменений растворимости с титрометрическими и потенциометрическими измерениями количеств накапливающихся по мере нагревания HF и HCl. Кроме того, по данным авторов в продуктах термодеструкции при 340–380°C отсутствовали "мономерные вещества" сополимера, и поэтому они заключили, что реакции деполимеризации практически не протекают при термической деструкции Kel-F [3].

Следует отметить, что экспериментальные методы, применявшиеся в работах [1–3] (титрование, потенциометрия), не позволяли регистрировать весь спектр продуктов термодеструкции, их полное количество, непрерывное распределение выхода по мере повышения температуры и не всегда позволяли проводить однозначную идентификацию природы этих продуктов.

В данной работе использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии [5], лишенный указанных недостатков; в работе проведено изучение выхода практически всего спектра летучих продуктов, выделяющихся при нагревании сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом во всем интервале температур, вплоть до полного разложения сополимера. Высокая чувствительность метода и его технические возможности позволили получить новые экспериментальные данные о структурных превращениях сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом при его нагревании; полученные результаты не только дали новую информацию, но и приводят, на наш взгляд, к необходимости пересмотреть некоторые выводы, сделанные ранее [1–3].

В работе использован сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом марки Ф-32 ($M_n \cong 1.2 \cdot 10^5$) с молярным соотношением трифторхлорэтилена к винилиденфториду 3:1. Для получения пленок использовался раствор сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом в этилацетате (3 мас.%). Пленки наносили на тщательно обезжиренные в органических растворителях и отожженные в высоком вакууме стальные фольги. Среднее значение толщин пленок (после удаления растворителя), определенное по плотности наносимого на подложку материала и площади, занимаемой пленкой, составляло 5000 А.

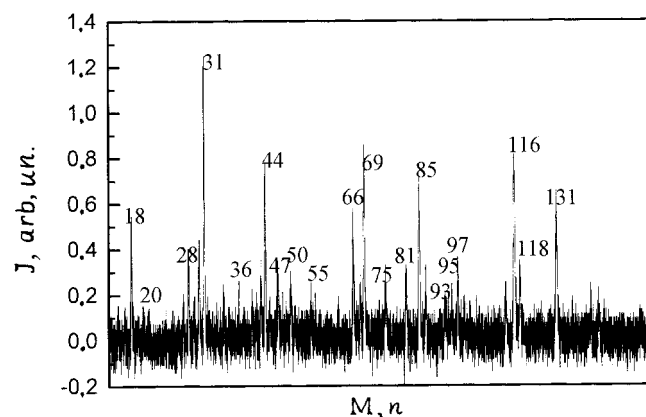


Рис. 1. Обзорный масс-спектр летучих продуктов, выделяющихся из сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом при прогреве в температурном диапазоне 300–550°С. Цифры около пиков означают массу в атомных единицах массы.

Для изучения летучих продуктов термодеструкции использован безмагнитный времяпролетный масс-спектрометр марки МСХ-6, модернизированной присоединением специальной вакуумной камеры для нагревания образца. Давление в камере масс-спектрометра перед началом эксперимента поддерживалось на уровне 10^{-5} Па. В условиях эксперимента скорость образования dN_i/dt летучих продуктов связана с высотой пика по линейному закону $dN_i/dt = k_i A \cdot h_i$, где k_i — относительная чувствительность прибора к потоку вещества i , A — абсолютная чувствительность прибора. В расчетах dN_i/dt использованы абсолютные чувствительности прибора к потоку паров метилметакрилата [5] и табличных значений относительных чувствительностей интересующих нас соединений.

Обзорный масс-спектр летучих продуктов, образующихся при прогреве сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом в диапазоне 300–450°С, приведен на рис. 1. Идентификация масс-спектра позволяет, в частности, приписать наблюдаемые линии трифторхлорэтилену (116, 31, 66), 1-пропан, 3-хлор-1, 1, 2, 3, 3-пентафтору (131, 69, 31), пентафторхлорэтану (85, 69, 31) и галогенводородам HF (20) и HCl

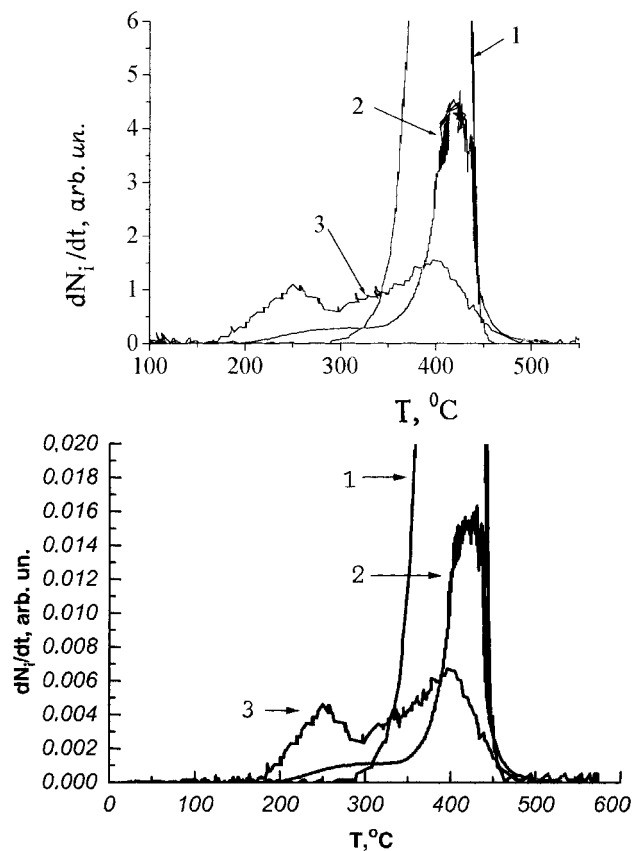


Рис. 2. Температурная зависимость скорости выхода некоторых продуктов термодеструкции сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом: 1 — трифторхлорэтилен CF_2CFCl ($m/e = 116$ Да); 2 — HCl ($m/e = 36$); 3 — HF ($m/e = 20$).

(35, 36, 37, 38). Образование указанных продуктов наблюдалось также в работе [6]. Температурная зависимость скорости образования некоторых основных летучих продуктов деструкции при прогреве сополимера показана на рис. 2.

Пик выхода трифторхлорэтилена и наблюдающиеся в том же интервале температур, но не показанные на рисунке унимодальные пики 1-пропан, 3-хлор-1, 1, 2, 3, 3-пентафтора и пентафторхлорэтана, очевидно, связаны с деполимеризацией основной цепи.

В отличие от выхода продуктов термодеструкции макромолекул выделение HF и HCl проходит в две стадии. Высокотемпературная стадия наблюдается в той же области температур, что и выход продуктов термодеструкции цепей. Низкотемпературная стадия выделения HF и HCl (170–320°C) не связана деполимеризацией и может быть объяснена образованием межмолекулярных сшивок, что согласуется с уменьшением растворимости сополимера в соответствующей области температур [3]. Считая, что каждая молекула HF и HCl соответствует образованию одной сшивки и зная молекулярную массу и навеску исследуемого полимера, можно получить, что 1–2 сшивки приходятся на две макромолекулы; при этом количество сшивок по атомам фтора выше, чем по атомам хлора, что, по-видимому, связано с большим количеством фторсодержащих звеньев в сополимере. Если учесть, что кроме межмолекулярных сшивок могут образоваться также внутримолекулярные сшивки (например, между соседними участками макромолекул в кристаллитах со складывающимися цепями), то число межмолекулярных сшивок может быть даже меньше одной на две макромолекулы. Таким образом, формирующаяся сетка является очень редкой. При этом, очевидно, не все макромолекулы входят в сетку, и существует, наряду с сеткой, растворимая часть образца, что подтверждается литературными данными [3].

Таким образом, в данной работе прямым методом показано, что при термодеструкции сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом выделение галогенводородов HCl и HF происходит в две стадии. Низкотемпературная стадия не связана с деструкцией основной цепи и, по-видимому, обеспечивает образование редких межмолекулярных сшивок. Высокотемпературная стадия выделения галогенводородов происходит в том же температурном интервале, что и выход других продуктов термодеструкции, свидетельствующих о происходящих процессах деполимеризации.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Трибол").

Список литературы

- [1] Дегтева Т.Г. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 671–678.
- [2] Дегтева Т.Г., Седова И.М., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 3. С. 378–384.
- [3] Дегтева Т.Г., Седова И.М., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 10. С. 1485–1490.
- [4] Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия. Ленингр. отд-е, 1978. 230 с.
- [5] Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р. // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 4. С. 152–155.
- [6] Boyd R.H. in: Thermal Stability of Polymers. Ed by R.T. Conley. Marcel Dekker, Inc.: N.Y., 1970. P. 47.