

02:05:12

Процессы сшивания и термодеструкции в тонких пленках, формируемых из разбавленных растворов сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 20 августа 1997 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы механизмы термодеструкции пленок, полученных из разбавленных растворов сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом. Показано, что по сравнению с пленками, полученными из концентрированных растворов в данном случае происходит существенное изменение отношения интенсивностей низкотемпературной и высокотемпературной стадий выделения HCl и HF. Сделан вывод, что низкотемпературная стадия выделения галогеноводородов обусловлена не внутримолекулярными реакциями, связанными с образованием двойных связей в цепи, а процессами образования сшивок.

В ряде работ [1–3] показано, что при монотонном прогреве сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом происходит двухстадийное выделение галогеноводородов (HF и HCl). В нашей работе [4] было обнаружено, что высокотемпературная стадия наблюдается в той же температурной области, что и выход продуктов деструкции цепей. Поскольку на низкотемпературной стадии образования галогеноводородов происходит падение растворимости сополимера [1–3], то выделение галогеноводородов нами было объяснено [4] образованием межмолекулярных сшивок; одновременно часть сшивок может образовываться и между независимыми участками одной и той же цепи (внутримолекулярные сшивки). Наряду с этим механизмом образования галогеноводородов на низкотемпературной стадии существует также и альтернативный механизм, обусловленный внутримолекулярными реакциями отщепления HF и HCl с одновременным образованием системы сопряженных связей, что подкрепляется изменением цвета образцов и регистрацией двойных

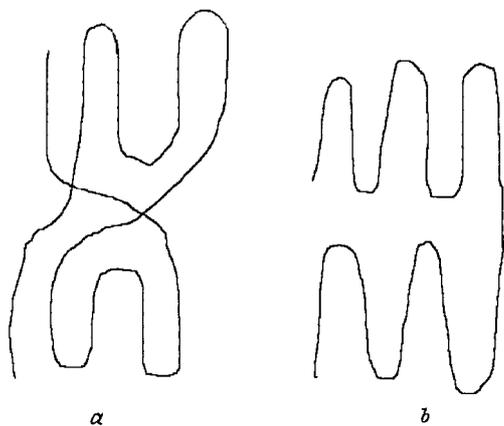


Рис. 1. Схема надмолекулярной организации полимера, формируемого при кристаллизации из концентрированного раствора или расплава (*a*) и из разбавленного раствора (*b*).

связей методом ИК спектроскопии [1–3]. Таким образом, существуют два возможных механизма выделения галогенводородов на низкотемпературной стадии. В связи с этим, методом термодесорбционной спектроскопии нами проведены эксперименты, которые подтверждают один из них, а именно образование шивок. Сведения о материалах и методике проведения экспериментов приведены в работе [4].

Идея экспериментов заключалась в следующем. Известно, что при кристаллизации полимеров степень возникающей упорядоченности (кристалличности) сильнее всего зависит от условий кристаллизации [5]. Известно, в частности, что условия кристаллизации сильно влияют и на структуру исследуемого сополимера [6]. При кристаллизации из расплавов или концентрированных растворов стерические препятствия всегда приводят к возрастанию доли некристаллизующихся участков цепей, образующих аморфную фазу (рис. 1, *a*). В то же время для получения монокристаллов полимеров (рис. 1, *b*) используются весьма разбавленные растворы, из которых очень медленно испаряется растворитель [5]. Совершенно очевидно, что в случае монокристаллов осуществляется максимальное число контактов между различными макромолекулами или независимыми участками одной макромолекулы (в обоих случаях будем называть эти контакты межцепными). Такие

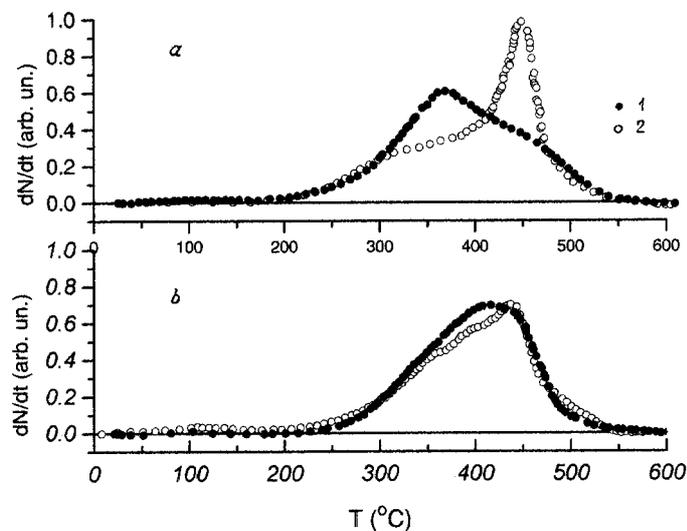


Рис. 2. Температурные зависимости образования HCl (*a*) и HF (*b*) при нагревании пленок, сформированных на поверхности стальной подложки из разбавленного раствора (около 0.05 мас.%), обозначенные сплошными кружками — 1, и пленок, сформированных из концентрированного раствора, обозначенные полыми кружками — 2. Скорость нагревания ~ 10 K/s.

контакты участвуют в формировании галогенводородов путем образования шивок и не участвуют в образовании галогенводородов при образовании двойных связей. Следует отметить, что повышенное число "межцепных" контактов, образующееся в случае пленок, получаемых из разбавленных растворов, по-видимому, сохраняется при их последующем нагревании выше температуры плавления вследствие известного эффекта "генетической памяти" [7,8]. Таким образом, при осуществлении механизма выделения галогенводородов на низкотемпературной стадии в результате реакций сшивания рост числа контактов должен приводить к росту вероятности межмолекулярных контактов атомов галогенов и атомов водорода и тем самым приводить к росту количества выделяющихся галогенводородов, а при осуществлении механизма образования галогенводородов в результате внутрицепной рекомбинации соседних атомов галогена и водорода этой зависимости быть не должно.

Для изменения числа межцепных контактов мы провели формирование пленок сополимера из разбавленных растворов в этилацетате (с исходной концентрацией менее 0.05%). Вид температурных зависимостей образования основных летучих продуктов (HCl, HF) для таких пленок претерпел существенные изменения по сравнению с видом температурных зависимостей, полученных при прогреве пленок, сформированных из более концентрированных растворов (с исходной концентрацией более 2–3%). Для удобства сопоставления на рис. 2 наложены нормированные на количество нагреваемого образца зависимости образования HCl (рис. 2, *a*) и HF (рис. 2, *b*), полученные при прогреве пленок, сформированных из разбавленного и концентрированного растворов сополимера. Сопоставление зависимостей отражает два основных концентрационных эффекта исходного полимерного раствора на характер образования летучих продуктов. Первый эффект — существенный рост интенсивности низкотемпературного пика образования галогенводородов по сравнению с высокотемпературным для пленок, сформированных из разбавленного раствора. Второй — снижение удельного количества продуктов деструкции цепей, на что указывает снижение на высокотемпературной стадии как удельного количества негалогенводородов, так и одного из сомономеров — CF_2CFCl (на рисунке не показано, кинетику выделения сомономера см. в [4]). Отсюда следует, что образование галогенводородов на низкотемпературной стадии безусловно связано с образованием межцепных контактов. Количественные оценки показывают, что для пленок, полученных из разбавленных растворов, плотность сшивок возрастает примерно на порядок, т.е. составляет 10–20 штук на две макромолекулы против 1–2 для пленок, полученных из концентрированных растворов.

Настоящая 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] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. Т. 23. В. 17. С. 87–93.
- [5] Geil P.H. Polymer Single Crystals. Interscience. N.Y. 1963 (Russian Transl., Leningrad, 1968).
- [6] Adams G.C., Stein R.J. // J. Polym. Sci. 1968. A2. V. 6. P. 31–61.
- [7] Baranov V.G., Gasparyan K.A. // J. Polym. Sci. Pt. 1970. A-2. V. 8. P. 1015.
- [8] Petermann J., H. Gleiter // J. Macromol. Sci. B. 1975. V. 11. P. 359.