

этом числовое значение  $V_A$  можно принять равным  $7 \cdot 10^{-6}$  с, т. е. среднему значению  $V_A$ , характерному для редкосшитых полимеров. Расчетная величина характерной температуры релаксационного  $\lambda$ -перехода составляет 428 К. Эта температура соответствует началу  $\lambda$ -переходов. Из полученных данных можно сделать вывод, что энергия активации  $\lambda$ -переходов в эпоксидном полимере  $> 50$  кДж/моль.

На спектре внутреннего трения (см. рис. 1) выше  $\lambda$ -переходов наблюдаются химические процессы релаксации, связанные термохимическим распадом и характерные для эластомеров [8, 13]. Так, выделено два типа  $\delta_c$ - и  $\delta_s$ -переходов, обусловленные распадом слабых карбоцепных и серных связей. В эпоксидном полимере связи S—S отсутствуют, а имеются связи C—C и C—O. Для связей C—C, по данным ИК-спектров и релаксационной спектроскопии [8, 12, 13],  $V_{\delta_c}$  равно  $3,3 \cdot 10^{-14}$  с.

В спектре внутреннего трения эпоксидного полимера наблюдается процесс химической релаксации при 603 К, обозначенный как  $\delta_c$ -переход. Расчетное значение энергии активации  $T_i$  с учетом величины  $V_{\delta_c}$  и частоты внешних воздействий ( $\nu$ ) составляет 154 кДж/моль. Для редкосшитых полимеров различных типов  $U_{\delta_c}$ , связанная с распадом слабых связей C—C, равна 140—170 кДж/моль [8, 13]. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый высокотемпературный  $\delta_c$ -переход в эпоксидном полимере обусловлен распадом слабых связей C—C. На кривой зависимости теплоемкости от температуры (см. рис. 3) отчетливо наблюдается начало термодеструкции при 453 К, связанное с уменьшением теплоемкости. Начало термодеструкции может быть вызвано распадом слабых химических связей с энергией активации 125 кДж/моль.

Таким образом, проведенные комплексные исследования теплофизических и динамическими механическими методами позволили определить наиболее вероятную природу релаксационных переходов в эпоксидном полимере ЭД-20, включая область высокоэластичного состояния.

#### Литература

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., Химия, 1973.
2. Розенберг Б. А. и др. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 272.
3. Штейнберг В. Г. и др. Высокомолекулярное соед., 1978, т. А20, № 10, с. 2298.
4. Hirai T., Kline D. E. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3145.
5. Ланцов В. М. и др. Высокомолекулярное соед., 1986, т. А28, № 5, с. 1047.
6. Шут Н. И. и др. Пласт. массы, 1987, № 4, с. 25.
7. Худсон Д. Статистика для физиков. Пер. с англ. Под ред. Е. М. Лейкина. М., Мир, 1970, с. 296.
8. Баргенов Г. М. и др. Высокомолекулярное соед., 1985, т. А27, № 8, с. 1768.
9. Баргенов Г. М. и др. Высокомолекулярное соед., 1986, т. А26, № 3, с. 627.
10. Слонимский Г. Л., Аскадский В. А. Высокомолекулярное соед., 1986, т. А28, № 5, с. 1014.
11. Никольский О. Г. и др. Механика композитных материалов, 1983, № 6, с. 963.
12. Шут Н. И. и др. Высокомолекулярное соед., 1987, т. Б29, № 4, с. 276.
13. Баргенов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., Химия, 1980, с. 288.

УДК 678.743.21:539:536.6

### Влияние состава и структуры фторсодержащих полимеров на их поведение при термическом воздействии

Н. Н. ЛОГИНОВА, Л. Я. МАДОРСКАЯ,  
Н. К. ПОДЛЕССКАЯ, Л. Г. КОЧКИНА,  
М. В. БРОНОВ

Фторсодержащие полимеры характеризуются высокой термостабильностью и эксплуатируются, как правило, при повышенной температуре. Их переработка также осуществляется при высокой температуре.

Представляло интерес исследовать поведение при термическом воздействии поливинилфторида (ПВФ), поливинилденфторида (ПВДФ), сополимеров ПВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ), сополимеров ТФЭ с этиленом, гексафторпропиленом (ГФП), перфторалкилвиниловым эфиром (ПФАВЭ), терполимеров ТФЭ с этиленом и ГФП, а также с ГФП и ПФАВЭ.

Эти фторполимеры по составу могут быть разделены на две группы: перфторированные полимеры и сополимеры и водородсодержащие полимеры со степенью замещения атомов водорода атомами фтора 25—75 мол.%. Степень замещения атомов водорода атомами фтора определяет термостабильность фторсодержащих гомополимеров, что подтверждается повышением их температуры плавления ( $T_{пл}$ ) и разложения ( $T_{раз}$ ) в ряду: ПВФ → ПВДФ → политрифторэтилен (ПТрФЭ) → политетрафторэтилен (ПТФЭ). Возрастание  $T_{пл}$  полимера с увеличением количества фтора в нем (рис. 1) связано в основном с различной жесткостью

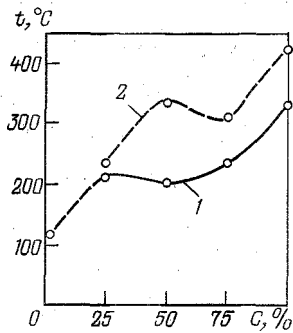


Рис. 1. Зависимость температуры плавления (1) и разложения (2) фторполимеров от степени замещения атомов водорода атомами фтора.

макромолекулы, зависящей от доли метиленовых, фтор- и дифторметиленовых групп в ней. На  $t_{пл}$  фторполимера оказывает также влияние межмолекулярное взаимодействие, в том числе обусловленное наличием водородных связей [1]. Этим объясняется, в частности, аномально высокое значение  $t_{пл}$  ПВФ. При общей тенденции к повышению  $t_{разл}$  полимеров с увеличением степени замещения атомов водорода атомами фтора для ПВФ, ПТрФЭ, содержащих термически менее стойкие фторметиленовые группы, наблюдаются минимумы на кривых соответствующей зависимости (см. рис. 1, кривая 2).

У фторированных сополимеров эта зависимость имеет более сложный характер. При введении в цепь ПТФЭ перфторированных звеньев с заместителями в боковой цепи  $t_{пл}$  снижается, очевидно, также вследствие уменьшения жесткости полимерной молекулы. Так, у сополимера ТФЭ с 10—12 мол.% ГФП  $t_{пл}$  примерно на 50 °C ниже, чем у ПТФЭ. В большей степени на  $t_{пл}$  сополимера влияет наличие в его боковой цепи объемного заместителя с подвижной эфирной связью. При введении 2—3 мол.% звеньев ПФАВЭ в цепь ПТФЭ  $t_{пл}$  снижается на 20 °C, а в присутствии 20—25 мол.% звеньев ПФАВЭ — примерно на 100 °C.

Таким образом,  $t_{пл}$  перфторированных сополимеров в отличие от их  $t_{разл}$  существенно зависит от строения макромолекулы сополимера. Следовательно, основным фактором, влияющим на термостойкость перфторированных полимеров, является прочность химических связей, которая определяется химическим составом их макромолекул.

Термостойкость частично фторированных полимеров зависит не только от их химического состава, но и в значительной степени от строения макромолекулы. Так, сравни-

тельный анализ ПВДФ и сополимера ТФЭ с этиленом, которые представляют собой высокомолекулярные изомеры, различающиеся чередованием  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CF}_2$ -групп, показал, что в ПВДФ практически все связи  $\text{C}-\text{C}$  основной цепи равноценны, тогда как в сополимере ТФЭ с этиленом в зависимости от заместителя при атоме углерода их можно дифференцировать на три типа с разной энергией [2]:  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  (367,8 кДж/моль),  $\text{CH}_2-\text{CF}_2$  (405,5 кДж/моль) и  $\text{CF}_2-\text{CF}_2$  (418,0 кДж/моль). Энергия связи  $\text{C}-\text{H}$  в углеводородах, как известно, составляет 410—435 кДж/моль, а во фторсодержащих соединениях — 435 кДж/моль. Очевидно, наименее прочным участком цепи сополимера ТФЭ с этиленом является связь  $\text{C}-\text{C}$  этиленового звена, вследствие чего  $t_{разл}$  этого сополимера примерно на 40 °C ниже, чем ПВДФ. Из-за неодинакового чередования перфторметиленовых и метиленовых групп в ПВДФ и сополимере ТФЭ с этиленом эти полимеры имеют разную кристаллическую решетку и энергию водородных связей, что обуславливает и их различную  $t_{пл}$ . Так,  $t_{пл}$  сополимера ТФЭ с этиленом более чем на 100 °C превышает  $t_{пл}$  ПВДФ (275 и 170 °C соответственно).

При замене в сополимере ТФЭ с этиленом примерно 50 % звеньев ТФЭ звеньями ГФП образуется терполимер с содержанием кристаллической фазы  $\leq 20$  %. При этом  $t_{пл}$  терполимеров снижается до 240 °C, а их  $t_{разл}$  не изменяется, поскольку терполимер содержит практически те же связи, что и сополимер ТФЭ с этиленом.

Аналогичные закономерности наблюдаются при введении в макромолекулу водородфторсодержащего гомополимера небольшого количества фторированного сомономера. Соплимеры винилфторида (ВФ) и винили-

Таблица 1. Влияние содержания звеньев сомономера в основной цепи ПВФ и ПВДФ на температуру плавления и разложения сополимеров

Элементарное звено основной цепи	Сономер	Содержание сомономера, мол. %	$t_{пл}$ , °C	$t_{разл}$ , °C
ВФ	—	—	202	220
ВФ	ГФА	1,5—2,0	202	220
ВФ	ГФА	15,0—20,0	180—185	225—230
ВДФ	—	—	165—171	335—340
ВДФ	ГФА	1,8—1,9	165—169	335—340
ВДФ	ТФЭ	5,0—7,0	155—160	345—350
ВДФ	ТФЭ	25,0—27,0	143—147	340—345

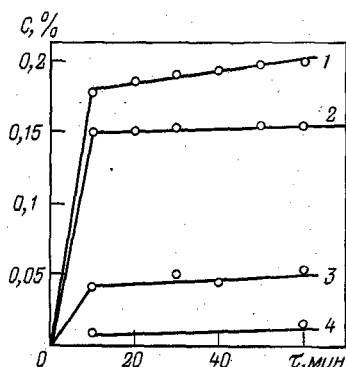


Рис. 2. Кинетические кривые выделения при 320 °С газов из сополимера ТФЭ с ГФП в виде порошка (1), гранул (2), пленки (4) и из порошка сополимера ТФЭ и ПФАВЭ (3).

денфторида (ВДФ) с 1,5—2,0 мол.% звеньев гексафторацетона (ГФА) или ТФЭ, практически не отличаются по  $t_{пл}$  и  $t_{разл}$  от соответствующих гомополимеров (табл. 1). С увеличением содержания сомономера  $t_{пл}$  сополимера существенно снижается вследствие нарушения регулярности его цепи, при этом  $t_{разл}$  сополимера не изменяется. Следовательно, основным фактором, определяющим термостабильность водородфторсодержащих полимеров, является строение их молекулярной цепи.

Практический интерес представляет также исследование особенностей процесса термодеструкции фторсополимеров различного состава и строения. Известно, что пиролиз перфторированных полимеров при 400—600 °С сопровождается деполимеризацией с выделением исходных мономеров [3]. Методом газовой хроматографии были определены состав и количество газообразных продуктов, выделяющихся при температуре переработки 320—330 °С из сополимеров ТФЭ с 15 мол.% ГФП и с 3 мол.% ПФАВЭ, синтезированных по известной методике [4]. Установлено, что характер кинетических кривых газовой выделения для исследованных сополимеров аналогичен (рис. 2). Наибольшая скорость газовой выделения наблюдается в начальный момент нагрева, затем она снижается и стабилизируется. Угол наклона кривых на этом участке для всех сополимеров практически одинаков, что свидетельствует о близкой скорости их разложения в данных условиях.

По-видимому, постоянная скорость газовой выделения обусловлена начальной стадией термодеструкции макромолекул, протекающей в незначительной степени, более интенсивное газовой выделение связано с распадом

менее термостойких олигомерных продуктов, образующихся в небольшом количестве при полимеризации. Это подтверждается существенным уменьшением количества газообразных продуктов, выделяющихся из сополимеров при переработке, в ряду: порошок → гранулы → пленка, поскольку содержание нетермостойких олигомерных фракций последовательно снижается на каждой стадии переработки. Анализ летучих продуктов, выделяющихся при нагреве сополимеров в этих условиях, показал, что они представляют собой соответствующие исходные мономеры. Это свидетельствует о едином механизме деструкции перфторированных полимеров как на начальной стадии процесса, так и при высокой степени их разложения.

Термодеструкция водородфторсодержащих полимеров принципиально отличается от термодеструкции перфторированных полимеров. В водородфторсодержащих полимерах одновременно наблюдаются процессы дегидрофторирования, деполимеризации и окислительной деструкции. Последний вид деструкции, протекающий преимущественно по цепному механизму, преобладает в ПФФ, ПВДФ и их сополимерах. При этом основным продуктом их разложения является фтористый водород, выделение которого сопровождается образованием двойных связей, обуславливающих сшивание макроцепей и карбонизацию полимера.

Термодеструкция сополимера ТФЭ с этиленом и терполимера ТФЭ с этиленом и ГФП сопровождается также выделением фтористого водорода. Однако вследствие чередования в них не метиленовых групп, а перфторированных и нефторированных мономерных звеньев в этих соединениях протекает преимущественно реакция деполимеризации. При этом выделяются гибридные мономеры [3]: из сополимера ТФЭ с этиленом — ВДФ, из терполимера ТФЭ с этиленом и ГФП — ВДФ, тетрафторпропилен и предположительно трифторметилгексафторциклобутан. Появление гибридных мономеров связано с наличием в полимерной цепи этих соединений наименее прочных С—С-связей этиленового звена, чередующегося с перфторированными звеньями ТФЭ и ГФП соответственно.

Таким образом, основное направление термодеструкции водородфторсодержащих полимеров определяется их строением, в частности их склонностью к дегидрофторированию. Однако возможность реализации этого процесса зависит не только от строе-

Таблица 2. Влияние природы концевых групп на термостабильность водородфторсодержащих полимеров

Полимер	Концевая группа	Температура начала разложения, °С	Потеря массы при нагреве, %	Основной летучий продукт*
ПВДФ	$\text{CH}_2-\text{CF}=\text{O}$ , $\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	345	0,55	HF
Сополимер ВДФ с 5 мол. % звеньев ТФЭ	$\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2\text{F}$ ; $\text{CF}_2\text{H}$	390	0,26	HF, ВДФ**
	$\text{CH}_2-\text{CF}=\text{O}$ , $\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	340	0,45	HF
Сополимер ТФЭ с этиленом (соотношение звеньев 1:1)	$\text{CH}_2-\text{CF}=\text{O}$ , $\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	310	1,50	HF, ВДФ**
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$	360	0,8	ВДФ

\* Содержание — &gt;50 объемн. %.

\*\* Примерно в равном количестве.

ния основной цепи полимера, но и от природы его концевых групп [5]. Так, термически нестойкие концевые группы, образующиеся при использовании персульфата в качестве инициатора полимеризации ВДФ, являются потенциальными центрами начинающегося дегидрофторирования; в этом случае в летучих продуктах разложения полимера присутствует главным образом фтористый водород. В продуктах разложения полимера с термически стойкими концевыми группами ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CF}_3$ ) содержание фтористого водорода соизмеримо с количеством продуктов деполимеризации. Поэтому использование оптимальной иницирующей системы является одним из путей повышения термостабильности водородфторсодержащих полимеров (табл. 2).

В процессе старения при повышенной температуре также проявляются различия в

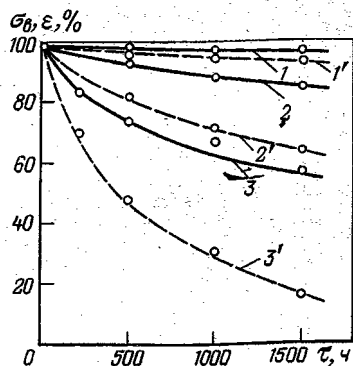


Рис. 3. Зависимость изменения разрушающего напряжения при растяжении (1—3) и относительного удлинения при разрыве (1'—3') по сравнению с исходными значениями от времени нагрева сополимера ТФЭ с ПФАВЭ при 285 °С (1,1'), ПВДФ при 150 °С (2,2') и сополимера ТФЭ с этиленом при 240 °С (3,3').

поведении полимеров неодинакового состава и строения. Так, в процессе ускоренного старения на воздухе при 285 °С в течение 1300 ч разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве сополимера ТФЭ с ПФАВЭ не изменяются (рис. 3), а его показатель текучести расплава (ПТР) уменьшается после 400—500 ч выдержки при этой температуре. Одновременно улучшаются диэлектрические характеристики сополимера: его тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при частоте  $5 \cdot 10^8$  Гц снижается с 0,0012 до 0,0005. Это подтверждает предположение о выделении из перфторированных полимеров при термическом воздействии нестабильных олигомерных фракций; основная структура полимерных цепей в этих условиях не изменяется. Процессы, протекающие в водородфторсодержащих полимерах при термическом воздействии, оказывают более существенное влияние на свойства этих полимеров при термостарении. В начале нагрева ПВДФ и сополимера ТФЭ с этиленом снижаются их ПТР и относительное удлинение при разрыве вследствие дегидрофторирования и последующего частичного структурирования полимеров (см. рис. 3). Кроме того, при термостарении водородфторсодержащих полимеров на воздухе в них протекает процесс термоокислительной деструкции. В ИК-спектре сополимера ТФЭ с этиленом после старения возрастает интенсивность полосы поглощения в области 1600—1800  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении в полимере  $\text{C}=\text{O}$ -групп фторкарбоновых кислот [6]. В результате образования в полимере полярных кислородсодержащих групп его диэлектрические характеристики несколько ухудшаются:  $\text{tg}\delta$  при частоте 1 МГц после старения при 250 °С в течение 300 ч увеличивается с 0,0057 до 0,0068.



Закономерности поведения фторсодержащих полимеров при термическом воздействии могут служить моделями для прогнозирования термостабильности других представителей этого класса полимерных материалов.

Авторы выражают благодарность Мальцевой Л. Е. за помощь в работе.

#### Литература

1. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. Пер. со словацк. Под ред. Г. М. Гольдберга. М.—Л., Энергия, 1965.
2. Гордон Л., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. Под ред. Е. Л. Розенберга, С. И. Копель. М., Мир, 1976.
3. Шадрин Н. Е. и др. ЖАХ, 1981, т. 26, № 6, с. 1125.
4. Пат. США 3528954.
5. Мадорская Л. Я. и др. Высокомолекул. соед., 1983, т. А25, № 10, с. 2144.
6. Хинькис С. С. и др. Пластмассы, 1981, № 12, с. 19.

УДК 678.742.3-416.027.3-414

### Исследование природы дефектов при получении полипропиленовой пленки методом экструзии

Э. А. МАЙЕР, С. Я. ЛАБЗОВСКИЙ,  
Э. Н. ГРОЗНАЯ, Г. С. КРЮКОВА,  
В. Л. ИВАНЧУРА, О. Н. ЮРТАЕВ,  
Э. Г. ПОЛЛЕ, Г. П. ХАНДОРИН

В настоящее время полипропилен (ПП) благодаря высоким физико-механическим показателям нашел широкое применение во многих областях народного хозяйства. Одним из перспективных направлений использования ПП является производство пленочных упаковочных материалов [1, 2]. Однако при переработке ПП в пленках образуются включения, что ухудшает их качество. Предполагают, что наличие таких включений обусловлено следующими причинами. Во-первых, на стадии форполимеризации пропилена в отсутствие водорода образуется высокомолекулярный ПП в количестве 2—5 г на 1 г  $TiCl_3$ , сохраняющийся в виде локализованных микрофаз в расплаве. Во-вторых, разброс значений по показателю текучести расплава (ПТР) полимера в пределах одной партии может привести к образованию микрофаз, различающихся по молекулярной массе и, следовательно,

по скорости кристаллизации при переработке. В-третьих, возможно попадание некондиционного материала из застойных зон технологического оборудования при конфекционировании.

Представляло интерес изучить природу таких включений в ПП для целенаправленного регулирования его свойств.

Объектами исследования служили образцы ПП, синтезированные в промышленных и лабораторных условиях полимеризацией пропилена в среде гептана при 343 К в присутствии высокоэффективной каталитической системы микросферического  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ . Пленки получали на лабораторном экструдере Брабендер с плоскощелевой головкой. Включения отделяли от матричной пленки; их подсчет проводили по методике МА 17108 на образцах толщиной 100+10 мкм. Химический состав определяли методом ИК-спектроскопии после прессования включений в пленку и методом ЯМР-спектроскопии при 403 К в о-дихлорбензоле. Для изучения процессов плавления и кристаллизаций использовали дифференциальный сканирующий калориметр и оптический микроскоп с подогреваемым столиком и фотопроставкой.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПП в матричной пленке и включениях определяли на автоматическом вискозиметре и жидкостном хроматографе в о-дихлорбензоле при 408 К. Степень кристалличности и структуру образцов оценивали с помощью рентгеновского спектрометра с  $CuK_\alpha$ -излучением и Ni-фильтром. Зольность ПП измеряли гравиметрическим способом после сжигания и прокаливания навески, содержание Ti, Al, Ca, Mg, Fe в золе контролировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре.

Осуществляли пооперационный контроль количества включений на стадиях синтеза и обработки порошка ПП, химические анализы и модельные лабораторные эксперименты на аналоговом оборудовании. Для анализа причин появления включений в образцах проводили моделирование смешения ПП различных марок и примесей блок-сополимера, варьирование состава стабилизирующей рецептуры и режимов переработки, а также контроль режимов работы технологических узлов.

Установлено два типа включений. Первый тип включений размером  $< 300$  мкм (большинство  $< 200$  мкм) имеет сферическую или эллипсоидную форму и представляет собой точечные утолщения на плен-

