

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:536.58

О РАСЧЕТЕ ТЕМПЕРАТУР СТЕКЛОВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Ярош, А. А. Аскадский, С. П. Круковский,
В. Г. Дащевский, Г. Л. Слонимский, В. А. Пономаренко

Развита расчетная схема для определения температуры стеклования фторсодержащих полимеров и показано, что расчетные и экспериментальные значения T_c совпадают с большой точностью. Определено специфическое влияние атомов фтора, а также фторсодержащих группировок на температуру стеклования.

При создании новых полимеров весьма важно еще до синтеза оценить одну из основных характеристик полимера — температуру стеклования, исходя только из химического строения повторяющегося звена.

Проведем такую оценку для ряда фторированных полимеров. При этом будем исходить из предложенной ранее расчетной схемы [1, 2], согласно которой T_c полимеров рассчитывается по соотношению

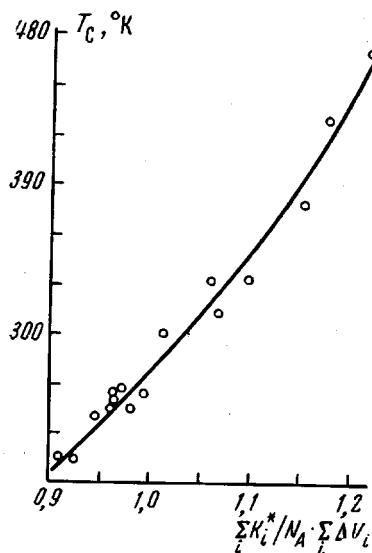
$$\lg T_c = \frac{\sum K_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (1)$$

где $\sum_i K_i^*$ — некоторая аддитивная величина, имеющая размерность объема, связанная с коэффициентом упаковки K и коэффициентом объемного расширения полимерного тела α_c ; $\sum_i \Delta V_i$ — собственный объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из объемов всех атомов, входящих в это звено; A — параметр линейных полимеров любого химического строения 1,435; N_A — число Авогадро, равное $6,023 \cdot 10^{23}$.

Величина $\sum_i K_i^*$ складывается из величин K_i^* , характерных для каждого элемента, а также для каждого типа межмолекулярного взаимодействия.

В работе [2] приведены численные значения K_i^* для ряда элементов и некоторых типов межмолекулярных взаимодействий. Зная величины K_i^* , можно по химической формуле повторяющегося звена полимера рассчитать его T_c ; точность расчета $\pm 2\%$.

Для расчета T_c фторсодержащих полимеров необходимо найти ряд значений инкрементов K_i^* , которые ранее [2] не были определены. Количество вновь вводимых инкрементов K_i^* зависит от того, с какой точностью мы хотим рассчитать температуру стеклования. Естественно, что для однотипного ряда полимеров точность расчета может быть повышена при сравнительно небольшом увеличении количества инкрементов K_i^* . Как показал проведенный нами статистический анализ, для этого необходимо ввести следующие новые инкременты, представленные в табл. 1. Значения



Зависимость температуры стеклования фторсодержащих полимеров от $\sum K_i^*/N_A \cdot \sum \Delta V_i$

Зная величины K_i^* (табл. 1), а также располагая значениями инкрементов объемов ΔV_i (табл. 2), легко по соотношению (1) рассчитать T_c фторсодержащих полимеров. Такие расчеты были проведены нами для

$K_{d,1}^*, K_{d,2}^*, K_{d,3}^*, K_{d,4}^*$ принимаются во внимание только для полимеров винильного ряда, как это сделано в работе [2]. Численные значения K_i^* , приведенные в табл. 1, были определены нами с помощью соотношения (1). Для этого по методике [1] предварительно были рассчитаны инкременты объемов атомов, входящих во фторсодержащие полимеры (табл. 2). Далее составлялась избыточная система уравнений* на основе соотношения (1) для большого ряда фторсодержащих полимеров как синтезированных нами, так и описанных в литературе. Статистическая обработка производилась по методу «наименьших квадратов» путем решения избыточной системы уравнений с неизвестными $K_F^*, K_{O,п}^*, K_{d,1}^*, K_{d,2}^*, K_{d,3}^*, K_{d,4}^*$. Расчеты проводили на электронно-вычислительной машине БЭСМ-3.

Таблица 1

Значения K_i^* для некоторых элементов и типов межмолекулярного взаимодействия

| Атом или тип межмолекулярного взаимодействия | Условное обозначение | Численное значение |
|---|----------------------|--------------------|
| Фтор | K_F^* | 2,944 |
| Кислород (в цепи полимера) | $K_{O,п}^*$ | 0,215 |
| Диполь-дипольное взаимодействие за счет групп: | | |
| > CF | $K_{d,1}^*$ | 2,080 |
| > CF ₂ | $K_{d,2}^*$ | 3,312 |
| - CF ₃ | $K_{d,3}^*$ | 3,610 |
| Коэффициент, учитывающий замену атома водорода на C ₆ F ₅ | $K_{d,4}^*$ | -3,800 |

~40 карбо- и гетероцепочных фторсодержащих полимеров. Некоторые из них представлены в табл. 3, из которой видно, что расчетные и экспериментальные значения T_c хорошо совпадают.

* Для составления такой системы уравнений необходимо иметь значения экспериментально определенных T_c . Измерения T_c проводили термомеханическим методом на приборе УИП-70 с программируенным нагревом и автоматической записью деформаций. Нагрузка во всех измерениях была постоянной и равнялась 0,5 кГ/см²; скорость подъема температуры была одинаковой и составляла 2,5 град/мин.

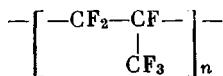
Таблица 2
Инкременты объемов некоторых атомов и групп атомов

| Атом или атомная группа | $\Delta V_i, \text{ \AA}^3$ | Атом или атомная группа | $\Delta V_i, \text{ \AA}^3$ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | 9,2 | | 10,65 |
| | 16,3 | | 10,1 |
| | 27,5 | | 19,3 |
| | 38,8 | | 30,65 |
| | 16,0 | | 23,3 |
| | 27,3 | | 20,2 |
| | 38,5 | | 18,6 |
| | 41,9 | | 8,3 |
| | 19,0 | | 54,7 |
| | 30,3 | | |

Таблица 2 (продолжение)

| Атом или атомная группа | $\Delta V_i, \text{ \AA}^3$ | Атом или атомная группа | $\Delta V_i, \text{ \AA}^3$ |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | 22,3 | | 23,3 |
| | 9,0 | | 20,3 |

В качестве примера приведем методику расчета T_c для двух полимеров, имеющих простое и сложное строение



Температура стеклования такого полимера равна 425° К [3]. Собственный объем повторяющегося звена полимера складывается из инкрементов объемов групп CF , CF_2 и CF_3 (см. табл. 2)

$$\sum_i \Delta V_i = 16,3 + 27,5 + 38,8 = 82,6 \text{ \AA}^3$$

$$N_A \cdot \sum_i \Delta V_i = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 82,6 \cdot 10^{-24} = 49,75 \text{ см}^3/\text{моль}$$

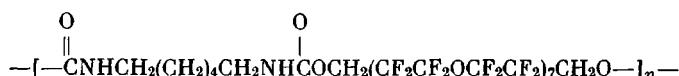
Значения $\sum K_i^*$ складываются из значений K_i^* для углерода *, фтора, диполь-дипольного взаимодействия за счет групп CF , CF_2 и CF_3 .

$$\sum_i K_i^* = 3 \cdot K_{\text{C}}^* + 6 \cdot K_{\text{F}}^* + K_{d,1}^* + K_{d,2}^* + K_{d,3}^* = 58,883$$

$$\lg T_{c_{\text{расч}}} = 58,883 / 49,75 + 1,435 = 2,6186; \quad T_{c_{\text{расч}}} = 416^\circ \text{ К}$$

Расхождение с экспериментально определенной температурой стеклования составляет 9°.

Расчет T_c для полимера сложного строения покажем на примере частично фторированного полиуретана, полученного Золлингером с сотр. [4]



Температура стеклования такого полимера равна 221° К. Собственный объем повторяющегося звена полимера складывается из инкрементов объемов двух групп C=O , связанных с азотным и кислородным атомами; двух групп NH , связанных с двумя алифатическими углеродными ато-

* Величина K_{C}^* по данным работы [2] равна 10,739.

Таблица 3

Химическое строение и свойства полимеров

| Полимер, № | Элементарное звено полимера | $\sum K_i^*$ | $N_A \cdot \Sigma \Delta V_i$ | $T_{\text{расч}}^{\circ}\text{К}$ | $T_{\text{эксп}}^{\circ}\text{К}$ |
|------------|---|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | $-[-\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-]_n-$ | 40,92 | 40,35 | 281 | 300 |
| 2 | $-[-\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-]_n-$ | 47,19 | 43,49 | 331 | 315 |
| 3 | $-[-\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-]_n-$ | 58,88 | 49,75 | 416 | 425 |
| 4 | $-[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{F}_5}{\text{CH}}-]_n-$ | 93,09 | 80,98 | 384 | 378 |
| 5 | $-[-\text{CF}_2-\underset{\text{C}_6\text{F}_5}{\text{CF}}-]_n-$ | 111,06 | 90,44 | 460 | 467 |
| 6 | $-[-\text{CF}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CF}}-]_n-$ | 93,90 | 75,53 | 477 | 475 |
| 7 | $-[-\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_2-\text{CF}_3}{\text{CH}}-]_n-$ | 60,85 | 56,92 | 319 | 314 |
| 8 | $-[-\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3}{\text{CH}}-]_n-$ | 80,80 | 73,48 | 342 | 331 |
| 9 | $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{HO} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ | 613,0 | 630,0 | 256 | 268 |
| 10 | $-[-\text{CNCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}=\text{COCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}-]_n$ | 584,29 | 634,76 | 227 | 221 |
| 11 | $-[-\text{CNCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{N}=\text{COCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}-]_n$ | 620,91 | 657,23 | 240 | 249 |
| 12 | $-[-\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{COCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}-]_n$ | 563,02 | 619,95 | 220 | 223 |
| 13 | $\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{CN}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{COCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \text{F} \end{array} \right]_n$ | 606,06 | 628,68 | 251 | 255 |
| 14 | $\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ | 191,47 | 192,16 | 270 | 263 |
| 15 | $\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ | 225,04 | 233,03 | 252 | 260 |

Таблица 3 (продолжение)

| Полимер, № | Элементарное звено полимера | $\sum K_i^*$ | $N_A \cdot \Sigma \Delta V_i$ | $T_{c,расч}$, К | $T_{c,эксп}$, °К |
|------------|-----------------------------|--------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| 16 | | 241,67 | 249,65 | 253 | 259 |
| 17 | | 258,30 | 266,22 | 254 | 257 |
| 18 | | 158,32 | 161,14 | 261 | 255 |

мами; двух групп CH_2 , связанных с азотным и алифатическим углеродным атомами; четырех групп CH_2 , связанных с двумя алифатическими атомами углерода *; девяти атомов кислорода, связанных с двумя алифатическими атомами углерода **; двух групп CF_2 , связанных с кислородным и алифатическим углеродным атомами; четырнадцати групп CF_2 , связанных с двумя алифатическими атомами углерода; четырнадцати групп CF_2 , связанных с кислородным и алифатическим углеродным атомами (табл. 2). Итак,

$$\sum_i \Delta V_i = 2 \cdot 23,3 + 2 \cdot 8,3 + 2 \cdot 18,6 + 4 \cdot 17,1 + 9 \cdot 3,4 + 2 \cdot 20,2 + 14 \cdot 27,5 +$$

$$+ 14 \cdot 30,65 = 1053,9 \text{ Å}^3; N_A \cdot \sum_i \Delta V_i = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1053,9 \cdot 10^{-24} = 634,76 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Значения $\sum_i K_i^*$ складываются из значений K_i^* для углерода, кислорода карбонильной группы, азота, приведенных ранее [2], а также K_i^* для фтора и кислорода в цепи полимера, вычисленных нами (табл. 1).

$$\sum_i K_i^* = 38 \cdot K_{\text{C}}^* + 18 \cdot K_{\text{H}}^* + 2 \cdot K_{\text{O}_\text{K}}^* + 2 \cdot K_{\text{N}}^* + 56 \cdot K_{\text{F}}^* + 9 \cdot K_{\text{O}_\text{R}}^* = 584,287 \text{ см}^3/\text{моль};$$

$$\lg T_{c,расч} = 584,287 / 634,76 + 1,435 = 2,3555; T_{c,расч} = 227^\circ \text{ К}$$

* Этот инкремент объема приведен в [1] и равен 17,1 Å^3 .

** То же, в [1] 3,4 Å^3 .

Расхождение с экспериментально определенной T_c 6°. Из табл. 3 видно, что замена атомов водорода на атомы фтора в полимерах приводит к повышению их температур стеклования (полимеры 1—3, 11, 12).

На рисунке приведена расчетная зависимость T_c фторсодержащих полимеров от $\sum_i K_i^*/N_A \cdot \sum_i \Delta V_i$, на которую хорошо укладываются экспериментальные данные.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 404, 1970.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
3. D. W. Brown, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 7, A-2, 601, 1969.
4. J. L. Zollinger, I. R. Throckmorton, S. T. Ting, R. A. Mitsch, D. E. Erick, J. Macromolec. Sci., A3, 1443, 1969.