

УДК 541.64:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И ТЕПЛОСТОЙКОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФТОРИДА С ФТОРЭТИЛЕНАМИ

Гафуров А. Х., Якубов Н. И.

Изучены термо- и теплостойкость сополимеров винилфторида с винилиденфторидом, трифтотиленом, хлортрифтотиленом и тетрафтортиленом и их зависимость от состава. Полученные результаты составлены с расчетными данными. Температура плавления и теплостойкость снижаются, а термостабильность сополимеров возрастает по мере увеличения содержания второго компонента в цепи. Обнаруженные различия объясняются характером распределения мономерных звеньев в макромолекулах.

Пленки и покрытия из ПВФ характеризуются прозрачностью, гибкостью, стойкостью к истиранию и атмосферным воздействиям, благодаря чему находят широкое применение в ряде отраслей промышленности. Однако высокая вязкость расплава, небольшая разница между температурами плавления $T_{\text{пл}}$ и разложения полимера не позволяют проводить прямое формование изделий из него из-за протекания деструктивных процессов с отщеплением фтористого водорода [1].

Одним из наиболее перспективных методов улучшения переработываемости ПВФ, приводящим к увеличению интервала между температурой плавления и началом его разложения $T_{\text{ир}}$, является сополимеризация с другими фторсодержащими мономерами. При этом природа сополимеров и состав сополимеров определяют свойства сополимеров.

Проведенные ранее исследования температурных характеристик некоторых сополимеров винилфторида (ВФ) имеют разобщенный характер [2–4] и детально не изучены, что не позволяет проследить взаимосвязь этих параметров с составом и структурными особенностями построения цепи. Лишь в работе [5] температуры плавления сополимера ВФ с тетрафтортиленом (ТФЭ) исследованы более подробно. Кроме того, различие в способах получения сополимеров ВФ снижает ценность имеющейся информации.

В связи с изложенным представляло определенный интерес выяснение влияния количественного состава компонентов на температурные характеристики сополимеров ВФ с винилиденфторидом (ВДФ), трифтотиленом (ТЭ), хлортрифтотиленом (ХТФЭ) и ТФЭ, синтезированных в идентичных условиях.

Объектами исследования служили сополимеры ВФ с фтортиленами различного состава, синтезированные по методике [6], и очищенные от эмульгатора и остатков инициатора многократной промывкой горячей дистиллированной водой и метанолом. Состав сополимеров определялся по методу Шенигера [7] и данным спектров ЯМР ^{19}F , полученных на спектрометре Varian-100XL при частоте 94,1 МГц.

Температуру плавления и стойкость к термоокислительной деструкции гомо- и сополимеров определяли в динамических условиях на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ при скорости подъема температуры 5 град/мин; навеска ~ 100 мг. За $T_{\text{ир}}$ принимали температуру, соответствующую точке перегиба на кривых ТГА. Значения эффективной энергии активации процессов термоокислительной деструкции рассчитаны по методу Котса – Редферна [8] (из данных ТГА). Теплостойкость образцов оценивали по методу Вика при нагрузке 10 Н (ГОСТ 15065-69).

Температуры плавления ПВФ, ПВДФ, ПТЭ, ПХТФЭ и ПТФЭ, синтезированных в идентичных условиях, несколько отличны друг от друга и линейно не зависят от содержания атома фтора в мономерном звене

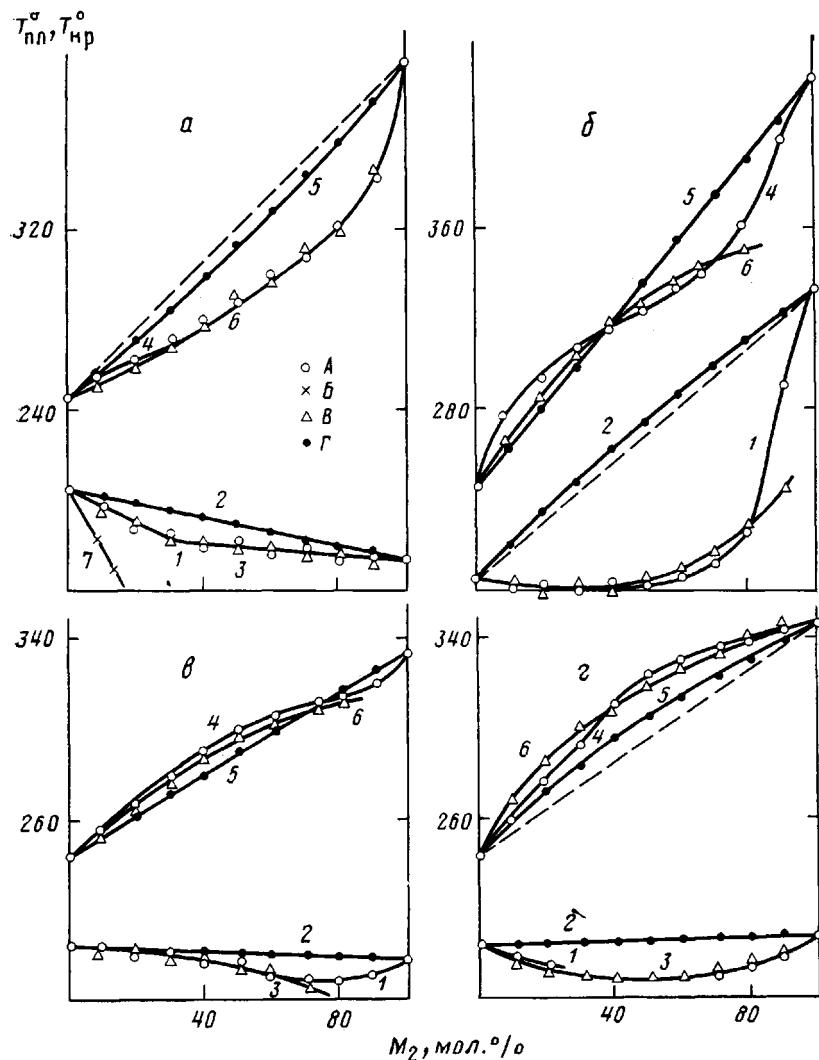


Рис. 1. Зависимости температуры плавления (1–3, 7) и начала разложения (4–6) сополимеров ВФ с ВДФ (а), ТФЭ (б), ТЭ (в) и ХТФЭ (г) от содержания второго компонента M_2 в сополимере. А – экспериментальные точки; Б, В, Г – расчетные данные, полученные по уравнению Флори, методу инкрементов с учетом и без учета межмолекулярных взаимодействий соответственно

(рис. 1, а–г). Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров ВФ с фторэтиленами. Введение звеньев последних не приводит к равномерному изменению значения $T_{пл}$. Наибольшее снижение температуры плавления наблюдается в случае сополимера ВФ с ВДФ (кривая 1), причем более резкое – при введении в цепи до 30 мол. % второго компонента, что вызывает соответствующее понижение значения $T_{пл}$ сополимера, характеризуемое величиной ~1 град на 1 мол. % звеньев ВДФ.

Зависимость температуры плавления от состава сополимеров ВФ с ТЭ, ХТФЭ и ТФЭ носит экстремальный характер. Увеличение содержания мономерных звеньев ТЭ до 40 мол. % практически не влияет на температурную характеристику сополимера, а при содержании последнего в цепи 80–85 мол. % проходит через минимум. Несмотря на то, что значения $T_{пл}$ гомополимеров ВФ и ТФЭ резко различны (204 и 332° соответственно), возрастание $T_{пл}$ начинается при >75 мол. % звеньев ТФЭ в цепи. В случае сополимера ВФ, содержащего 25–65 мол. % звеньев ХТФЭ, на кривых ДТА отсутствует четко выраженный эндотермический пик, соответствующий плавлению сополимера, что, по-видимому, связано с наличием в молекуле последнего атома хлора, способствующего разрушению кристаллической структуры полимера.

Таким образом, химическая природа второго компонента, его содержание и распределение в цепи существенно влияет на $T_{\text{пл}}$ сополимера. Известно [9–11], что при сополимеризации с фторэтиленами ВФ проявляет большую активность, а синтезируемые сополимеры различаются по распределению мономерных звеньев в цепи. В случае сополимера ВФ с ВДФ это распределение имеет статистический характер, тогда как в сополимерах ВФ с ТЭ и ТФЭ доля структур с правильным чередованием мономерных звеньев увеличивается, а в случае сополимера ВФ с ХТФЭ такая структура является преобладающей (критерий характера распределения мономерных звеньев – значение произведения активностей $r_1 r_2$ для сополимеров ВФ с фторэтиленами убывает в ряду ВДФ>ТЭ>ТФЭ>ХТФЭ и соответственно равны 0,98; 0,86; 0,54; 0,01).

Как показало ЯМР-спектроскопическое изучение структуры сополимеров ВФ – ХТФЭ эквимольного состава, >75% звеньев сомономеров расположены в цепи в виде триад АБА. Возможно, правильное чередование звеньев сомономеров приводит к исчезновению пика в кривой ДТА, хотя их гомополимеры являются кристаллическими с близкими значениями $T_{\text{пл}}$ (204 и 210° соответственно).

Если считать, что в области составов, близких к ПВФ, распределение звеньев второго компонента статистическое и в кристаллизации участуют только звенья ВФ, тогда, согласно работе [12], справедливо выражение

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln(1-x), \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ – температура плавления ПВФ и сополимера соответственно, ΔH_m – теплота плавления ПВФ (согласно работе [13], она равна 7,5 кДж), R – универсальная газовая постоянная, x – мольная доля второго компонента.

Как видно из рис. 1, а (кривая 7), рассчитанные по уравнению (1) значения $T_{\text{пл}}$ сополимеров практически не совпадают во всей области составов с экспериментальными данными. Отклонение рассчитанной и экспериментальной зависимостей $T_{\text{пл}}$ в случае сополимера ВФ с ВДФ, очевидно, связано с возможной сокристаллизацией сомономеров из-за близости их ван-дер-ваальсовых объемов (таблица), а в случае сополимеров ВФ с ТЭ, ХТФЭ и ТФЭ она также связана, как уже упоминалось выше, с чередуемостью звеньев.

Нами был использован также метод инкрементов, устанавливающий связь между температурой плавления и строением повторяющегося звена полимера [14]

$$T_{\text{пл}} = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (2)$$

где ΔV_i – инкременты ван-дер-ваальсовых объемов i -тых атомов; K_i – параметр, характерный для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия. Для расчета $T_{\text{пл}}$ сополимеров удобно использовать соот-

Значения констант для сополимеров разного состава

Мономер	$\sum_i \Delta V_i \cdot \text{Å}^3$	Сополимер	γ	m	γ	m
			$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{ир}}$		
ВФ	39,83	ВФ – ВДФ	-0,010	1,70	-0,010	0,30
ВДФ	44,20	ВФ – ТЭ	-0,0005	-1,60	0,0005	-0,40
ТЭ	49,83	ВФ – ХТФЭ	-0,015	0,96	0,0087	0,985
ХТФЭ	64,49	ВФ – ТФЭ	-0,029	0,22	0,0020	-0,76
ТФЭ	54,20					

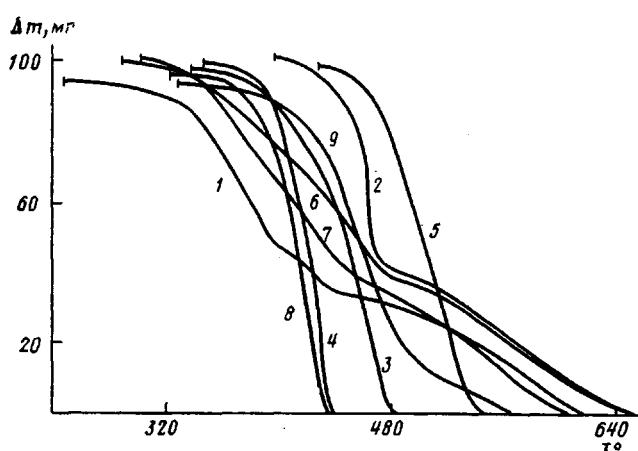


Рис. 2

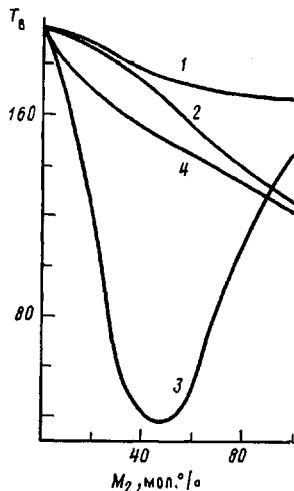


Рис. 3

Рис. 2. Кривые ТГА для ПВФ (1), ПВДФ (2), ПТЭ (3), ПХТФЭ (4), ПТФЭ (5) и сополимеров ВФ с ВДФ (6), ТЭ (7), ХТФЭ (8) и ТФЭ (9) эквимольного состава на воздухе

Рис. 3. Зависимости теплостойкости по методу Вика T_m сополимеров ВФ с ВДФ (1), ТЭ (2), ХТФЭ (3) и ТФЭ (4) от их состава

ношение, выраженное через температуру плавления гомополимеров [14]

$$T_{\text{пл}} = \frac{\alpha_1 \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{\text{пл}1}} - \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{\text{пл}2}} \right] + \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{\text{пл}2}}}, \quad (3)$$

где α_i — мольная доля компонента 1 (ВФ); $T_{\text{пл}1}$ и $T_{\text{пл}2}$ — температура плавления гомополимеров.

Аддитивная зависимость температуры плавления сополимеров ВФ от состава, рассчитанная по уравнению (3), существенно отличается от экспериментальных данных, а в случае системы ВФ — ТФЭ от прямолинейности. Это, по-видимому, обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий из-за разнозвенности макромолекул, т. е. межмолекулярные взаимодействия не являются постоянными величинами, а зависят от доли второго компонента в цепи. Тогда справедливо аппроксимированное выражение степенной функции зависимости температуры плавления от состава сополимера [14]

$$T_{\text{пл}} = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{\text{пл}2}} - (1 - \alpha_1) \gamma \alpha_1^m}, \quad (4)$$

где γ и m — параметры, характеризующие интенсивность изменения межмолекулярного взаимодействия при проявлении разнозвенности.

Рассчитанные по уравнению (4) величины $T_{\text{пл}}$ (кривая 6) в достаточной степени согласуются с экспериментальными данными в широкой области составов сополимеров.

Между химическим строением и термостабильностью полимера существует определенная связь [14]. Согласно литературным данным [15] и экспериментальным результатам (рис. 1 и 2), термостабильность полифторэтиленов можно расположить в ряд ПТФЭ > ПВДФ > ПХТФЭ > ПТЭ > ПВФ, характеризующийся следующими значениями энергии активации: 311; 250; 281; 152 и 99 кДж/моль. Однако вклад мономерных звеньев

фторэтиленов, приводящих к возрастанию термостабильности сополимеров ВФ, существенно различен, и при их содержании в цепи до 70 мол. % располагаются в ряд ТФЭ>ХТФЭ>ТЭ>ВДФ со значениями эффективной энергии активации для сополимеров эквимольного состава 167; 235; 80 и 69 кДж/моль. Это, вероятно, объясняется зависимостью термостабильности сополимеров от характера построения цепи.

Гомополимеры рассматриваемых фторэтиленов деструктируются по различному механизму. Деструкция полигидрофторэтиленов в основном протекает по закону случая [16] с разрывом связи С—Н и образованием фтористого водорода; механизм ее деструкции в большей степени зависит от относительного содержания атома водорода в мономерном звене. Поэтому термодеструкция ПВФ и особенно ПВДФ сопровождается выделением большого количества фтористого водорода с образованием двойных $>\text{C}=\text{C}<$ и поперечных С—С-связей в цепи, которое приводит к замедлению скорости дальнейшего распада полимера. Вероятно, этим обусловлена многостадийность термоокислительной деструкции ПВФ и ПВДФ (рис. 2, кривые 1 и 2). Многостадийность процесса деструкции характерна и для сополимеров ВФ с ВДФ (кривая 6). Для ПХТФЭ наряду с деструкцией по закону случая характерно протекание деполимеризации макромолекул, причем последний механизм в случае ПТФЭ является доминирующим [16, 17]. В порядке возрастания чередуемости в сополимерах ВФ с ТЭ, ТФЭ и ХТФЭ, т. е. по мере уменьшения блочности звеньев, исчезает многостадийность процесса деструкции (кривые 7, 9, 8).

Результаты эксперимента также свидетельствуют о влиянии разнозвенности цепи на термостабильность сополимеров ВФ. Если в случае сополимера ВФ с ВДФ зависимость $T_{\text{пп}}$ от состава проходит ниже прямой, соединяющей значения $T_{\text{пп}}$ гомополимеров, то в случае сополимера ВФ с ХТФЭ экспериментальные значения $T_{\text{пп}}$, наоборот, лежат выше ее (рис. 1, кривые 4), а в системе ВФ – ТЭ эти зависимости близки друг к другу и расхождение между ними не превышает 10°.

Термостабильность сополимеров можно оценить с привлечением расчетных схем метода инкрементов [14], поскольку эта температурная характеристика также тесно связана с ван-дер-ваальсовыми объемами повторяющихся звеньев. Рассчитанная на основании аддитивности вклада звеньев в термодеструкцию значения $T_{\text{пп}}$ сополимеров существенно отличается от экспериментальной. Причина отклонения экспериментальной зависимости $T_{\text{пп}}$ от аддитивной заключается, по-видимому, во влиянии роли межмолекулярного взаимодействия вследствие разнозвенности, которое сказывается и на энергии химических связей. Расчетные данные с учетом изменения межмолекулярных взаимодействий (рис. 1, кривые 6) соответствуют экспериментальным данным.

Теплостойкость полимеров, определяющая способность сохранять прочностные свойства под действием температуры, также тесно связана с химической структурой составляющих макромолекулы. Среди полифторэтиленов наибольшей теплостойкостью обладает ПВФ (рис. 3), что очевидно, обусловлено сильными межмолекулярными взаимодействиями из-за высокой полярности элементарных звеньев и асимметричного строения цепей [17]. Кроме системы ВФ – ХТФЭ, с увеличением количества вводимых звеньев фторэтиленов теплостойкость сополимеров снижается равномерно, что связано с меньшей полярностью звеньев фторэтиленов относительно звеньев ВФ, приводящей к уменьшению межмолекулярных взаимодействий.

Несколько иная картина наблюдается в сополимере ВФ с ХТФЭ, где характер распределения мономерных звеньев и большая разница в ван-дер-ваальсовых объемах сомономеров оказывает превалирующее влияние на теплостойкость (кривая 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А. Винилфторид и его полимеры. М., 1978. С. 212.
2. Natta G., Allegra G., Bassi I. W., Sianesi D., Caporiccio G., Torti E. // J. Polymer Sci. A-3. 1965. V. 3. № 12. P. 4263.

3. Кочкина Л. Г., Малкевич С. Г., Пирожная Л. Н., Тарутина Л. И., Васильева А. И., Паншин Ю. А. // Пласт. массы. 1974. № 4. С. 12.
4. Юсупбекова Ф. З., Юльчикаев А. А., Хамидов Х. А., Мухамадалиев Н. // Узб. хим. журн. 1975. № 4. С. 23.
5. Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Гальперин Е. Л., Волкова Е. В., Симакина А. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 1. С. 33.
6. Юсупбекова Ф. З., Исамухамедов С. И., Якубов Н. И., Гафуров А. Х. // Синтез и физико-химические свойства полимеров / Под ред. Мусаева У. Н. Ташкент, 1984. С. 34.
7. Гастерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., 1963. С. 55.
8. Райх Л., Леви Д. // Новое в методах исследования полимеров / Под ред. Роговина З. А., Зубова В. П. М., 1968. С. 148.
9. Sianesi D., Caporri G. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 2. P. 337.
10. Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Волкова Е. В., Фокин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 1. С. 232.
11. Ellinghoret G., Vierkotter D., Hagiwara M., Hummel D. Makromolek. Chem. 1977. V. 178. № 8. P. 2261.
12. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л., 1966. С. 134.
13. Бюллер К. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 104.
14. Аскадский А. А., Матвеев Ю. П. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 68.
15. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л., 1978. С. 24.
16. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. С. 160.
17. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 125.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19.IV.1986

HEAT AND THERMAL RESISTANCE OF COPOLYMERS OF VINYL FLUORIDE WITH FLUOROETHYLENES

Gafurov A. Kh., Yakubov N. I.

Summary

Heat and thermal resistance of copolymers of vinyl fluoride with vinylidene fluoride, trifluoroethylene, chlorotrifluoroethylene and tetrafluoroethylene and their dependence on composition have been studied. The results obtained are compared with calculation data. The melting point and heat resistance are decreased, while thermal resistance is increased with increasing of content of the second component in the chain. The observed differences are explained by the character of the monomer units distribution in macromolecules.