

УДК 541.64 : 552.125

О СОВМЕСТИМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Р. А. Бычков, Е. Л. Гальперин, А. А. Конкин

Для модификации свойств полимеров широко используются смеси полимеров, при этом совместимости смешиваемых полимеров уделяется большое внимание. Однако до настоящего времени не были выяснены условия и требования к смешиваемым полимерам, определяющие их совместимость в конденсированном состоянии. Указывалось [1], что смешиваемые полимеры должны обладать близкой полярностью. Отмечалось, что увеличение молекулярного веса и кристаллизация полимеров препятствуют их совместимости [2]. Более того, долгое время не было методов для определения и изучения совместимости полимеров. Так, о совместимости полимеров судили по их поведению в общем растворителе, при этом расслоение системы свидетельствовало об их несовместимости. Результаты таких исследований переносили на конденсированное состояние системы, что, естественно, неправомочно. Очевидно, совместимость полимеров в растворе является необходимым, но недостаточным условием их совместимости в конденсированном состоянии.

Термодинамический подход к решению этой проблемы также не оказался плодотворным, поскольку экспериментальное определение изменения свободной энергии системы при смешении крайне затруднено вследствие неопределенности энтропийной составляющей уравнения $\Delta G = -\Delta H - T\Delta S$.

Принимавшееся допущение о незначительной величине ΔS [3] не оправдано, поскольку имеются системы, смешение которых происходит как с выделением, так и с поглощением тепла [4].

Другие способы определения совместимости полимеров, как то: плотности, реологические характеристики, механические испытания и пр., не являются прямыми и имеют в основном описательный характер.

Применение в качестве объекта исследования кристаллических полимеров позволяет по-новому подойти к решению проблемы совместимости. Так как совместимость кристаллических полимеров должна приводить к образованию общего кристалла (явление изоморфизма), то здесь для исследования могут быть использованы такие прямые методы, как рентгеноструктурный анализ и изучение фазовых переходов в смесях. Кроме того, поскольку положение полимерных цепей в кристалле строго фиксировано, появляется возможность выяснить требования к смешиваемым полимерам, обеспечивающие их совместимость.

Первая успешная работа в этом направлении была выполнена Натта с сотр. [5], которые установили, что смеси поливинилфторида с поливинилиденфторидом во всей области составов образуют изоморфнозамещенные кристаллы. По мнению авторов, полный изоморфизм, проявляющийся в данном случае, возможен вследствие тождественности кристаллических структур повинилфторида и первой формы поливинилиденфторида (β -форма по принятому в настоящее время обозначению [6]).

Цель данной работы — изучение влияния структуры кристаллических полимеров на их совместимость.

Для этого в качестве объектов исследования были выбраны фторсодержащие карбоцепные полимеры с увеличивающимися различиями кристаллографических характеристик: поливинилфторид (ПВФ), поливинилиденфторид (ПВФ₂) и сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (П(ВФ₂ — ТФЭ)) молекулярного соотношения 2,4 : 1.

ПВФ кристаллизуется в одной форме. Элементарная ячейка орторомбическая, среднее расстояние между цепями $b = 4,95 \text{ \AA}$. Конформация цепи — плоский зигзаг с периодом идентичности 2,52 \AA [7].

ПВФ₂ кристаллизуется, по крайней мере, в трех формах (α, β, γ) [8—10]. Кристаллическая структура β -формы изоморфна структуре ПВФ, среднее расстояние между цепями 4,97 \AA [6, 11]. По другим данным [5], среднее расстояние между цепями — 5,04 \AA , по данным [12] — 4,90 \AA . Конформация цепи — плоский зигзаг с периодом идентичности $2,56 \pm 0,1 \text{ \AA}$ [9, 10].

γ -Форма образуется при кристаллизации ПВФ₂ из раствора в диметилформамиде или диметилсульфоксида [10]. Элементарная ячейка этой формы не определена, конформация цепи также; однако, судя по ИК-спектрам, она близка к конформации цепи ПВФ₂ в β -форме. Если условно принять гексагональную укладку (как в ПВФ и β -форме ПВФ₂), то среднее расстояние между цепями в этой форме, исходя из межплоскостного расстояния $d = 4,36 \text{ \AA}$ [10], равно приблизительно 5,04 \AA .

Сополимер П(ВФ₂—ТФЭ) по данным [13] кристаллизуется в ромбической ячейке с периодами $a = 9,22, b = 5,18 \text{ \AA}$; по нашим данным $a = 9,06, b = 5,20 \text{ \AA}$. Судя по периоду идентичности вдоль цепи ($c = 2,53 \text{ \AA}$), цепи находятся в конформации плоского зигзага со статистическим распределением мономерных звеньев винилиденфторида и тетрафторэтилена.

Характеристики используемых полимеров приведены в табл. 1.

Изучение совместимости проводили на пленках, приготовленных из растворов смесей полимеров испарением общего растворителя — диметилформамида (ДМФ) на горячей поверхности. Соотношения компонентов смесей было 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75 вес. %.

Температуры плавления и кристаллизации определяли по изменению деполяризации света исследуемыми образцами в зависимости от температуры на приборе с автоматической записью температуры и интенсивности деполяризованного света. Температурные области стеклования определяли по температурной зависимости модуля упругости. Плотность полимеров и их смесей измеряли методом градиентных труб с рабочей жидкостью — растворами Туле* различной концентрации. Межплоскостные расстояния $d, \text{ \AA}$ смесей и гомополимеров определяли по дифрактограммам, полученным на дифрактометре Y-140 фирмы «Хильгер» (médное фильтрованное излучение, спиритилляционный счетчик). Съемку рентгенограмм проводили в камере РКД-57 на медном фильтрованном излучении.

Результаты исследований и их обсуждение

Полимерные системы ПВФ—ПВФ₂ и ПВФ₂—П(ВФ₂—ТФЭ) во всей области составов обладают единственной температурой плавления и кристаллизации, изменяющейся в зависимости от состава (рис. 1). Кроме того, в этих смесях обнаруживались три области стеклования, две из которых (крайние значения) соответствовали температурам стеклования смешиваемых полимеров, а третья, промежуточная, — изменялась в зависимости от состава (рис. 2). Это позволяло предположить молекулярную совместимость указанных пар полимеров в отличие от системы ПФВ — П(ВФ₂—ТФЭ), в которой обнаруживались температуры плавления $T_{\text{пп}}$, кристаллизации $T_{\text{кр}}$ и стеклования T_c только исходных полимеров.

Данные рентгенодифрактометрических исследований также подтверждают указанное предположение. Действительно, на дифрактограммах смесей ПВФ—ПВФ₂ и ПВФ₂—П(ВФ₂—ТФЭ) в области углов $2\theta = 19 - 21^\circ$ наблюдается только один рефлекс, положение которого из-

Таблица 1

Характеристики исходных полимеров

Полимеры	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, g/cm^3	$T_c, ^\circ\text{C}$
ПВФ	194	1,383	42
ПВФ ₂ :			
α	166	1,77—1,78	-120
β	171		
γ	174		
П(ВФ ₂ —ТФЭ)	146	1,877	-20

* Водные растворы KI и HgI₂.

меняется в зависимости от состава смеси. На рис. 3 приведены зависимости межплоскостного расстояния d , соответствующего данному рефлексу, от состава для указанных смесей. Видно, что для этих систем наибольшее изменение d наблюдается в области составов 50—75 вес. % ПВФ₂. В смеси:

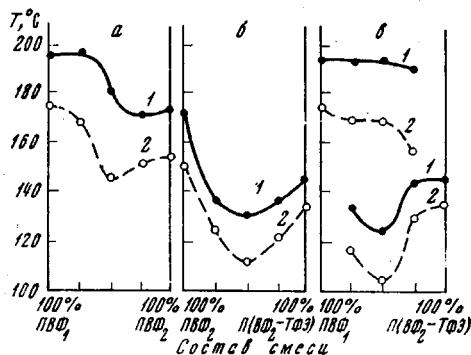


Рис. 1

Рис. 1. Изменение $T_{\text{пл}}$ (1) и $T_{\text{кр}}$ (2) в зависимости от состава систем:
а — ПВФ — ПВФ₂; б — ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ); в — ПВФ — П(ВФ₂ — ТФЭ)

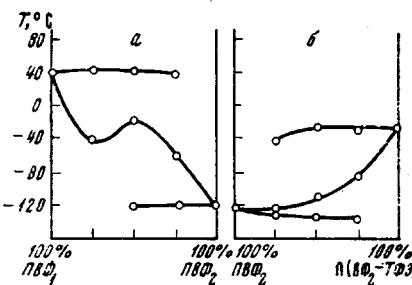


Рис. 2

Рис. 2. Изменение T_g в зависимости от состава систем:
а — ПВФ — ПВФ₂, б — ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ)

ПВФ — ПВФ₂ d изменяется на 0,04 Å при общей разнице в d для соответствующих гомополимеров 0,09 Å. В смеси ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ) эти значения 0,13 и 0,17 Å соответственно. В то же время, максимальные изменения d при содержании второго компонента до 25 вес. % не превышают 0,02 Å.

На рис. 4 приведены рентгенограммы смесей ПВФ — ПВФ₂ и ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ). Рентгенограммы исходных полимеров совпадают с рентгенограммами смесей, содержащих 75 вес. % данного полимера и поэтому не приведены. Следовательно, при добавлении 25 вес. % любого полимера смесь сохраняет кристаллическую структуру полимера, находящегося в большем количестве. Таким образом, при добавлении 25 % ПВФ или П(ВФ₂ — ТФЭ) поливинилиденфторид сохраняет γ -форму. Наибольшие изменения в характере дифракционных картин наблюдаются

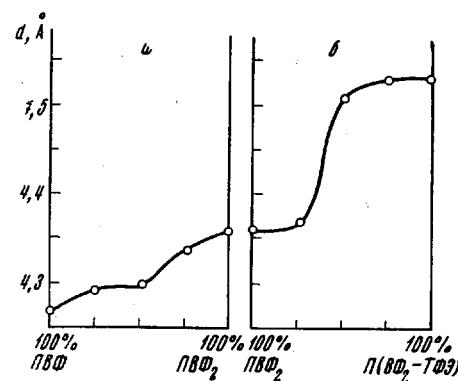


Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния d от состава систем:
а — ПВФ — ПВФ₂, б — ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ)

при содержании ПВФ₂ в смеси менее 75 %. Как было показано выше, в этой же области (75—50 % ПВФ₂) обнаруживаются максимальные изменения межплоскостных расстояний, т. е. средних расстояний между макромолекулами.

На дифрактограммах смеси ПВФ — П(ВФ₂ — ТФЭ) наблюдаются два рефлекса, соответствующие отражениям от плоскостей (110) (200) исходных полимеров, положение которых неизменно, а интенсивность меняется в соответствии с изменением состава смеси (рис. 5). Следовательно, как это вытекает из приведенных выше данных по $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кр}}$ и T_g , цепи ПВФ и П(ВФ₂ — ТФЭ) не могут уложиться в одну кристаллическую решетку. Молекулярная совместимость указанных полимеров вряд ли имеет место.

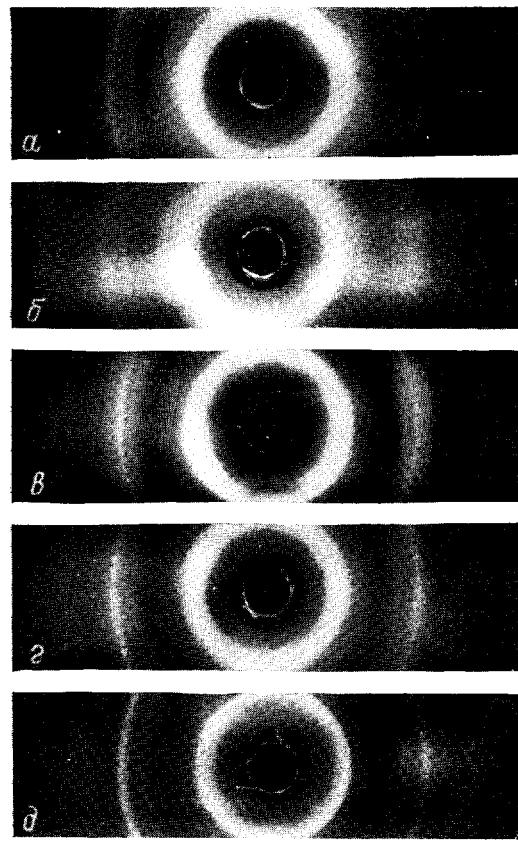


Рис. 4. Рентгенограммы смесей ПВФ — ПВФ₂ и
ПВФ₂ — II(ВФ₂ — ТФЭ)

a — 75% ПВФ — 25% ПВФ₂; *б* — 50% ПВФ — 50% ПВФ₂;
в — 25% ПВФ — 75% ПВФ₂; *г* — 50% ПВФ₂ — 50%
II(ВФ₂ — ТФЭ); *д* — 25% ПВФ₂ — 75% II(ВФ₂ — ТФЭ)

и в аморфных областях, так как в этом случае наряду с T_c исходных полимеров должна была бы обнаруживаться промежуточная T_c , как это наблюдается в остальных рассматриваемых системах.

Причину такой различной способности полимеров к совмещению следует искать в различиях d и, соответственно, среднего расстояния между цепями в кристаллических структурах исходных полимеров. Из рис. 3 и 4 видно, что Δd для системы ПВФ — ПВФ₂ равно 0,09 Å, для ПВФ₂ — П(ВФ₂ — ТФЭ) — 0,17 Å, а для ПВФ — П(ВФ₂ — ТФЭ) — 0,26 Å. Соответственно различия между средними межцепными расстояниями равны 0,105, 0,2 и 0,3 Å.

Следует отметить, что вывод Натта с сотр. [5] о том, что полный изоморфизм между ПВФ — ПВФ₂ обусловлен идентичностью их кристаллических структур, не соответствует действительности. Кристаллические структуры ПВФ и β -ПВФ₂ действительно полностью идентичны, и средние расстояния между цепями в этих полимерах также почти одинаковы (4,97 и 4,95 Å). Однако из раствора в ДМФ ПВФ₂ кристаллизуется не в β -, а в γ -форме, кристаллическая структура и конформация цепей которой, как указывалось выше, неизвестны, но отличаются от ПВФ. По-видимому, в γ -ПВФ₂ цепи имеют конформацию искаженного плоского зигзага [10]. В то же время конформация цепей в ПВФ и П(ВФ₂ — ТФЭ) (плоский зигзаг) и элементарные ячейки их (орторомбические с гексагональной укладкой цепей) в общем одинаковы. Следовательно, основной причиной совместимости или несовместимости в рассмотренных системах является не различие в кристаллической структуре, а разница в среднем расстоянии между цепями. Допустимый предел различий для исследуемых полимеров лежит в области 0,2—0,3 Å, т. е. 4—5 %. Конформация цепей смешиваемых полимеров также должна оказывать влияние на процесс совмещения, однако на данном этапе трудно сделать конкретные выводы о степени этого влияния. Можно лишь полагать, что различия в конформациях цепей не должны быть существенными.

Помимо геометрического фактора на совместимость кристаллических полимеров несомненно оказывают влияние и другие факторы (гибкость и полярность макромолекул, межмолекулярное взаимодействие) однако вряд ли они в данном случае являются определяющими.

Рассматриваемые условия образования смешанных полимерных кристаллов близки к условиям образования твердых растворов низкомолекулярных веществ. В обоих случаях геометрический фактор является основным. Однако, в отличие от низкомолекулярных веществ, требования, предъявляемые к геометрии макромолекул, более жесткие (размеры атомов или молекул низкомолекулярных веществ могут различаться на 10 и более процентов [14]).

Изучение плотности исследуемых смесей показывает существенные различия между совместимыми и несовместимыми системами. Как видно из табл. 2, при молекулярной совместимости наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивных значений плотности. При отсутствии совместимости (ПВФ — П(ВФ₂ — ТФЭ)) во всей области составов происходит падение плотности по сравнению с аддитивными значениями, что указывает на разрыхление структуры композиции. В изученной одним из авторов [15] несовместимой системе полипропилен — поли-2-винилпиридин наблюдается подобная картина. Можно предположить, что такой характер изменения плотности является необходимым, но недостаточным признаком несовместимости.

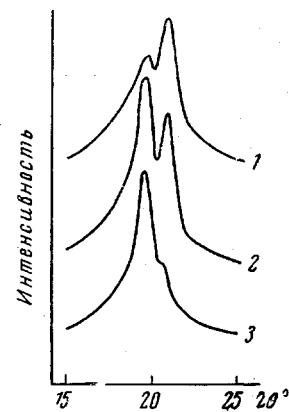


Рис. 5. Дифрактограммы смесей ПВФ — П(ВФ₂ — ТФЭ) различного состава: 1 — 75% ПВФ; 2 — 50% ПВФ; 3 — 25% ПВФ

Таблица 2

Плотность и контракция объемов систем ПВФ — ПВФ₂, ПВФ₂ — П (ВФ₂ — ТФЭ) и ПВФ — П (ВФ₂ — ТФЭ)

Состав смеси			Аддитивные значения, $\text{с}/\text{см}^3$	Опытные значения, $\text{г}/\text{см}^3$	Контракция объемов, $\text{см}^3/\text{г}$	Коэффициент контракции, $K = d_{\text{адд}}/d_{\text{оп}}$
ПВФ	ПВФ ₂	П (ВФ ₂ — ТФЭ)				
100	—	—	—	1,3830	—	—
75	25	—	1,4816	1,4455	-0,0169	1,030
50	50	—	1,5802	1,5420	-0,0156	1,025
25	75	—	1,6789	1,6935	-0,0051	0,991
—	100	—	—	1,7775	—	—
—	75	25	1,8025	1,8020	-0,0002	1,0
—	50	50	1,8275	1,8333	-0,0017	0,995
—	25	75	1,8516	1,8517	-0,0000	1,0
—	—	100	—	1,8777	—	—
75	—	25	1,5067	1,4500	-0,025	1,040
50	—	50	1,6303	1,5670	-0,025	1,041
25	—	75	1,7540	1,7100	-0,015	1,025

Очевидно, условиями, определяющими совместимость кристаллических полимеров, помимо химического подобия является подобие поперечных размеров макромолекул. В том случае, когда различие средних расстояний между цепями в смешиваемых полимерах превышает определенный уровень, в конденсированном состоянии, независимо от поведения этих полимеров в растворе, совмещение наблюдаться не будет даже при совпадении конформаций цепей.

Выявленные условия молекулярной совместимости кристаллических полимеров чрезвычайно близки условиям образования твердых растворов неорганических веществ, что указывает на подобие механизмов процессов совмещения в обоих случаях. Однако в отличие от низкомолекулярных неорганических изоморфных систем, изоморфизм в полимерных системах, естественно, будет проявляться значительно реже вследствие жесткости условий, определяющих это явление.

Выходы

1. Показано, что в отличие от системы поливинилфторид (ПВФ) — со-полимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом П (ВФ₂ — ТФЭ), системы ПВФ — поливинилиденфторид (ПВФ₂) и П (ВФ₂ — ТФЭ) являются изоморфными, причем ПВФ₂ в этих системах находится в γ -форме.

2. Сформулированы условия, определяющие молекулярную совместимость кристаллических полимеров (изоморфизм).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954; W. I. Hanaw, Paint and Varnish Prod., 44, 31, 1954.
2. A. Dobry, F. Vooyeg-Kawenoki, J. Polymer Sci., 11, 90, 1947; A. Dobry, Bull. Soc. chim. belges, 1948, № 57, 79.
3. D. Gee, Quart. Revws. London Chem. Soc., 1, 265, 1947; R. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949; A. Г. Шварц, Коллоидн. ж., 18, 755, 1956.
4. Г. В. Струминский, Диссертация, 1953.
5. G. Natta, G. Allegra, J. W. Bassi, D. Sianesi, D. Caporicio, E. Togty, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
6. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.

7. G. Natta, J. W. Bassi, G. Allegra, Lincei Rend. Sc. Fis. mat. e nat., **31**, 350, 1961.
 8. G. Cortilli, G. Zerbini, Spectrochim. acta, **A23**, 2246, 1967.
 9. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., **B2**, 219, 1968.
 10. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., **Б12**, 555, 1970.
 11. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., **A11**, 1432, 1969.
 12. J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **A4**, 941, 1966.
 13. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **1**, 1538, 1959.
 14. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия, Изд-во МГУ, 1960, стр. 276.
 15. Р. А. Бычков, М. П. Зверев, Сб. Химические волокна, под ред. А. А. Конкина, изд-во «Химия», 1968, стр. 228.
-

THE COMPATIBILITY OF CRYSTALLINE POLYMERS

R. A. Butchkov, E. L. Gal'perin, A. A. Konkin

Summary

In order to study the influence of structure on the compatibility of crystalline polymers the melting temperature, temperature of crystallization, glass transition temperature, density and X-ray structure of the following systems were determined; polyvinylfluoride — polyvinylidenefluoride, (PVF—PVF₂), PVF₂ — a vinylidenefluoride copolymer with tetrafluorethylene (P(VF₂ — TFE) and PVF — P(VF₂ — TFE). It was shown that PVF — PVF₂ and PVF₂ — P(VF₂ — TFE) systems are isomorphous and PVF₂ is present in these systems in the γ-form. PVF — P(VF₂ — TFE) is not isomorphous. Both chemical similarity and width size similarity of macromolecules are conditions determining the compatibility of crystalline polymers. If the difference in average interchain distances in a polymer mixture exceed a certain value the polymers won't compatibility with each other even if their chain conformation coincide.
