

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1981

УДК 541.64:539.2

### О СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИФТОРЭТИЛЕНОВ

*Годовский Ю. К., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М.*

Методом сканирующей калориметрии проведено исследование смесей полифторэтиленов. Несмотря на аналогичную химическую природу исходных компонентов, все исследованные смеси имели по две температуры плавления, близкие к соответствующим температурам плавления компонентов смеси, что свидетельствует о несовместимости данных полимеров на молекулярном уровне и об отсутствии в них изоморфизма. Однаковая химическая природа приводит к совмещению полифторэтиленов в аморфных областях, о чем свидетельствует единственная температура стеклования смеси, находящаяся между температурами стеклования исходных полимеров.

Большинство полимеров обладает ограниченной взаимной совместимостью, и их смеси представляют собой двухфазные системы [1]. Основным фактором, определяющим совместимость полимеров, является их химическая природа. Под совместимостью здесь и в дальнейшем мы будем понимать термодинамическую совместимость с молекулярно-дисперсным распределением компонентов смеси. В предыдущей работе [2] на примере смесей бутадиен-стирольных сополимеров с полистиролом было показано, что при сближении химической природы компонентов смеси можно получить взаимно растворимую систему. С этой точки зрения представляют интерес смеси полифторэтиленов. Сходство химических составов, близкие кристаллографические характеристики [3] позволяют предположить возможность получения совместимых смесей этих полимеров. Действительно, в работах [4–6] при смешении в определенных условиях поливинилфторида с поливинилиденфторидом наблюдалось совмещение компонентов на молекулярном уровне, о чем свидетельствовал один рефлекс на дифрактограмме и одна температура плавления (и кристаллизации) смеси. К сожалению, сведений о совместимости других пар полифторэтиленов в литературе нет. В связи с этим в данной работе предпринята попытка выяснить возможность совместимости различных фторсодержащих полимеров.

Объектами исследования служили поливинилфторид (ПВФ), поливинилиденфторид (ПВФ<sub>2</sub>), полиглифторэтилен (ПВФ<sub>n</sub>), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и их смеси. Гомополимеры исследовали в виде порошков, полученных в результате полимеризации, смеси – в виде пленок, приготовленных растворением полимеров в общем растворителе с последующим его испарением. Смеси ПВФ с ПВФ<sub>2</sub> растворяли в ДМФ при 130°, испарение растворителя проводили при 100° (на водяной бане) или же при кипении раствора. Способ испарения не отразился на результатах. Пленки смесей ПВФ<sub>2</sub> с ПВФ<sub>3</sub> и ПВФ с ПВФ<sub>3</sub> получали соответственно из ацетона и ДМФ испарением растворителя при кипении. Соотношение компонентов во всех случаях 1 : 1.

Определение совместимости проводили калориметрическим методом на сканирующем калориметре ДСК-2 «Перкин – Эльмер». Анализ совместимости полимеров проводили на основании количества и положения температурных переходов: проявление смесью только температур плавления и кристаллизации, характерных для исходных полимеров, свидетельствует об отсутствии совместимости компонентов и лишь существование одной температуры плавления, лежащей между температурами исходных компонентов, означает образование совместных кристаллов. Аналогичный принцип применим и к температурам стеклования: лишь наличие одной температуры

стеклования, находящейся между значениями  $T_c$  для исходных полимеров, позволяет говорить о совместимости компонентов.

В то время как температуры и теплоты плавления и кристаллизации легко определить методом сканирующей калориметрии, определение  $T_c$  в частично-кристаллических полимерах с достаточно высокой степенью кристалличности представляет довольно трудную задачу. В значениях  $T_c$ , найденных различными методами, как правило, существуют большие расхождения, что особенно характерно для фторполимеров, в частности для ПТФЭ. Поэтому в данной работе наряду с задачей изучения совместимости решалась задача определения  $T_c$  для полифторэтиленов, в том числе и для ПТФЭ, хотя смеси с ним и не исследовали из-за отсутствия растворителей для него.

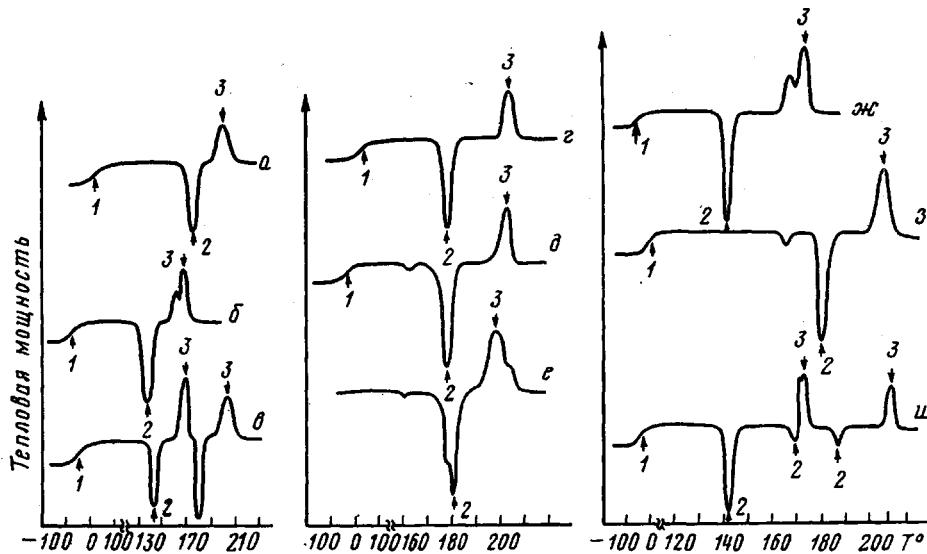


Рис. 1. Термограммы ПВФ (a, г), ПВФ<sub>2</sub> (б, ж), ПВФ<sub>3</sub> (в, з), ПВФ+ПВФ<sub>2</sub> (с), ПВФ+ПВФ<sub>3</sub> (е), ПВФ<sub>2</sub>+ПВФ<sub>3</sub> (и). Здесь и на рис. 2: 1 —  $T_c$ , 2 —  $T_{\text{кр}}$  и 3 —  $T_{\text{пл}}$

Найти  $T_c$  на образцах, полученных в обычных условиях, не удалось. Поэтому была сделана попытка определить ее с помощью образцов, подвергнутых быстрому охлаждению расплава с максимально возможной для прибора скоростью охлаждения — 320 град/мин (закалка).

Полученные термограммы гомополимеров и их смесей представлены на рис. 1 и 2. Значения температур переходов и теплоты плавления приведены в таблице.

Рассмотрим вначале, совмещаются ли исследованные полимеры в кристаллическом состоянии. Обратимся к первой системе — ПВФ, ПВФ<sub>2</sub> и их смеси (рис. 1, а—в). Сравнение термограмм ПВФ и ПВФ<sub>2</sub> позволяет отметить следующее: пик плавления ПВФ<sub>2</sub> всегда сложный — наряду с максимумом при 171° на кривой имеется дополнительный максимум при 165°, причем соотношение интенсивностей между ними может изменяться при повторных опытах на одном и том же образце и основной максимум наблюдаться при  $165 \pm 2^\circ$ , а максимум при 171° проявляться в виде плеча. Это может быть связано либо с тем, что ПВФ<sub>2</sub> существует в трех кристаллических модификациях [7—9], либо с явлением рекристаллизации при плавлении. Как видно из таблицы, температуры плавления ПВФ и ПВФ<sub>2</sub> значительно различаются, так что смесь этих полимеров удобна для калориметрического исследования сокристаллизации. По лит. данным [5, 6], смесь ПВФ с ПВФ<sub>2</sub> изоморфна, если приготовлена из раствора в ДМФ. В данной работе эта смесь была получена в аналогичных условиях и потому предполагалось, что она будет представлять собой гомогенную систему с одной  $T_{\text{пл}}$ . Однако на термограмме этой смеси (рис. 1, в) наблюдается по две температуры плавления и кристаллизации, причем значения их близки к температурам переходов исходных полимеров. Это означает, что дан-

ная пара полимеров не совмещается в кристаллическом состоянии, т. е. не образует совместных кристаллов.

Если в предыдущей смеси полимеров температуры плавления сильно отличались друг от друга, то в системе ПВФ и ПВФ<sub>3</sub> они имели близкие значения. Как видно из рис. 1, *e*, при плавлении этой системы наряду с максимумом при температуре 199° возникает плечо при 205°, которое можно объяснить присутствием в смеси второго полимера. В связи с малым различием между температурами плавления, точное отнесение максимумов в этом случае затруднено. Кривая кристаллизации (рис. 1, *e*) имеет минимум при 181°, а при 178° — плечо; небольшой минимум при 161°, по-видимому, отражает низкотемпературный минимум на кривой кристаллизации ПВФ<sub>3</sub> (рис. 1, *d*). Таким образом, и в смеси полимеров с близкими

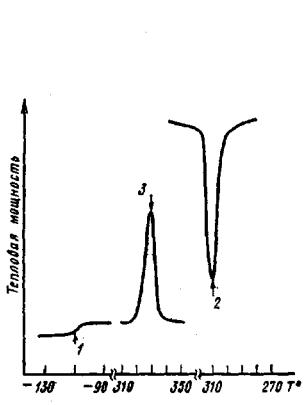


Рис. 2. Термограмма ПТФЭ

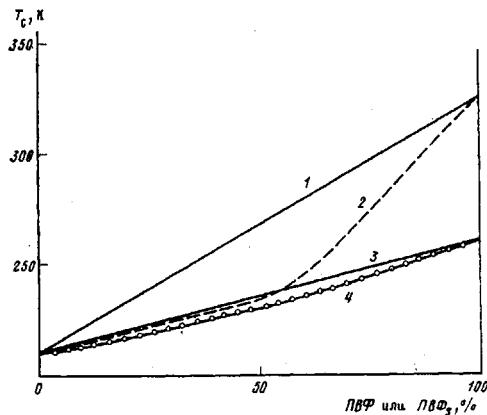


Рис. 3. Аддитивные (1, 3) и экспериментальные (2, 4) зависимости  $T_c$  ПВФ+ПВФ<sub>2</sub> (1, 2) и ПВФ<sub>2</sub>+ПВФ<sub>3</sub> (3, 4)

значениями  $T_{\text{пп}}$  удается наблюдать присутствие обоих компонентов смеси. Следовательно, ПВФ с ПВФ<sub>3</sub>, так же как и предыдущая пара, не совмещаются.

Рассмотрим, наконец, смесь ПВФ<sub>2</sub> с ПВФ<sub>3</sub> (рис. 1, *ж—и*). Нетрудно определить, что на термограмме смеси (рис. 1, *и*) пик с максимумами 168 и 172° соответствует плавлению ПВФ<sub>2</sub>, а пик при 208° — ПВФ<sub>3</sub>. Аналогично при 142° фиксируется кристаллизация ПВФ<sub>2</sub>, минимумы с температурами 187 и 169° соответствуют кристаллизации ПВФ<sub>3</sub>. Таким образом, на термограмме этой смеси легко выявляются области плавления и кристаллизации исходных полимеров, что свидетельствует о двухфазности системы.

Суммируя приведенные выше результаты, можно сделать вывод о том, что исследованные фторполимеры при смешении (по крайней мере, в наших условиях) не образуют общих кристаллов.

В связи с этим представлял интерес вопрос об их совместимости в аморфных областях. С этой целью прежде всего были определены температуры стеклования исходных полимеров (рис. 1, 2 и таблица).

Полученные нами значения  $T_c$  в ряде случаев хорошо совпадают с литературными данными. Так, температура стеклования ПВФ<sub>2</sub>, равная по нашим измерениям  $-61^\circ$ , близка к значению  $T_c$ , определенной в работе [10] также калориметрическим методом, а температура стеклования ПТФЭ ( $-110^\circ$ ) (рис. 2 и таблица) практически не отличается от значений, полученных в работах [11, 12]. Следует отметить, что среди исследованных полимеров наименее отчетливо  $T_c$  проявляется для ПВФ, что можно объяснить его самой высокой степенью кристалличности.

Проанализируем теперь значения  $T_c$  смесей полифторэтиленов. Как видно из рис. 1, *в*, на кривой нагревания смеси ПВФ с ПВФ<sub>2</sub> наблюдает-

ся только один скачок теплоемкости при температуре  $-41^\circ$ , которая лежит между значениями  $T_c$  исходных полимеров, но много ниже аддитивного значения  $T_c$  для этой смеси (рис. 3). Полученный результат свидетельствует о том, что данные полимеры совмещаются в аморфных областях.

В смеси ПВФ<sub>2</sub> с ПВФ<sub>3</sub> (рис. 1, *u*), как и в смеси ПВФ с ПВФ<sub>2</sub>, отчетливо наблюдается одна температура стеклования, значение которой (в противоположность предыдущей смеси) практически не отличается от значения, рассчитанного по правилу аддитивности (рис. 3). Следовательно, ПВФ<sub>2</sub> и ПВФ<sub>3</sub>, также совместимы в аморфных областях.

Температуры и теплоты переходов в полифторэтиленах и их смесях

Полимер	$T^\circ_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ ккал/г}$	$T^\circ_{\text{кр}}$	$T^\circ_c^*$
ПВФ	206	14,9	180	53
ПВФ <sub>2</sub>	165; 171	7,2	139	-61
ПВФ <sub>3</sub>	212	5,0	179; 164	-14
ПТФЭ	330	6,1	310	-110
ПВФ + ПВФ <sub>2</sub>	205; 171	10,0; 5,9	180; 143	-41
ПВФ + ПВФ <sub>3</sub>	199; 205	17,4	181; 161	-
ПВФ <sub>2</sub> + ПВФ <sub>3</sub>	172; 208	10,8; 3,9	142; 187; 169	-43

\* Значения  $T_c$  экстраполированы на нулевую скорость нагревания.

В смеси ПВФ с ПВФ<sub>3</sub> стеклование выявить не удалось даже в закаленном образце (рис. 1, *e*).

Из совокупности приведенных экспериментальных данных видно, что все исследованные бинарные смеси как плавятся, так и кристаллизуются при двух температурах, близких к температурам плавления и кристаллизации исходных полимеров. Следовательно, при смешении полифторэтилены не совмещаются на молекулярном уровне с образованием общих кристаллов. Полученные нами результаты не совпадают с результатами [4–6], согласно которым ПВФ и ПВФ<sub>2</sub> представляют собой изоморфную пару. На основании этих работ смесь данных полимеров рассматривается как пример истинного изоморфизма [13].

Поскольку основное условие приготовления смесей ПВФ с ПВФ<sub>2</sub>, обеспечивающее, согласно работам [5, 6], их совместимость, а именно получение пленок из раствора в ДМФ, было выполнено, расхождение с результатами вышеизложенных работ, возможно, объясняется различием применяемых методов определения температур переходов (в работах [5, 6] температуры плавления и кристаллизации определяли по изменению деполяризации света исследуемыми образцами в зависимости от температуры). Совместимость ПВФ и ПВФ<sub>2</sub> в [4–6] подтверждалась и рентгеновским методом. Один рефлекс на дифрактограмме смеси полифторэтиленов можно, по-видимому, объяснить близостью кристаллических структур этих полимеров, в результате чего их рефлексы не разделяются. Рефлексы, видимо, удалось бы разделить, если провести рентгеновские исследования при различных температурах.

С другой стороны, возможно, что требование приготовления смеси из раствора в ДМФ для получения совместимой системы является недостаточным. Те же авторы [6] не получили совмещения для рассматриваемых полимеров при формировании волокон, хотя формование проводилось также из растворов в ДМФ, но какие-то другие условия не были выполнены.

Очень вероятно, что ПВФ и ПВФ<sub>2</sub> действительно способны образовать изоморфно замещенные кристаллы, но для проявления изоморфизма нужны иные (пока неизвестные) условия смешения или, может быть, специальные режимы обработки смесей.

Что касается совместимости в аморфных областях, мы наблюдали одну температуру стеклования в смесях ПВФ с ПВФ<sub>2</sub> и ПВФ<sub>2</sub> с ПВФ<sub>3</sub>, которая

лежит между температурами стеклования исходных полимеров. Лишь в смеси ПВФ с ПВФ<sub>3</sub> температуру стеклования выявить не удалось.

Таким образом, на основании полученных калориметрических результатов можно заключить, что близость химической природы полифторэтиленов позволяет им совмещаться в аморфных областях, но, по-видимому, недостаточна для образования совместных кристаллов. Необходимо подчеркнуть, что этот вывод относится к конкретным условиям нашего эксперимента.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
3 XI 1979

#### Литература

1. S. Krause, J. Macromolec. Sci., C7, 251, 1972.
2. Н. Ф. Бакеев, З. Ф. Жарикова, Ю. М. Малинский, А. А. Изюмников, Высокомолек. соед., B19, 832, 1977.
3. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., B17, 803, 1975.
4. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
5. Р. А. Бычков, Е. Л. Гальперин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., A13, 1158, 1971.
6. Р. А. Бычков, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
7. G. Cortilli, G. Zerbi, Spectrochim. acta, A23, 2216, 1967.
8. Е. А. Гальперин, Ю. В. Строганин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
9. Е. А. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., B12, 555, 1970.
10. T. K. Kwei, G. D. Patterson, T. T. Wang, Macromolecules, 9, 780, 1976.
11. G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, J. King, J. Res. Nat. Bur. Standarts, 49, 273, 1952.
12. M. Baccareda, E. Butta, J. Polymer Sci., 31, 189, 1958.
13. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, т. 1, «Мир», 1976, стр. 189.

---

#### ON THE COMPATIBILITY OF POLYFLUOROETHYLENES

*Godovskii Yu. K., Zharikova Z. F., Malinskii Yu. M.*

#### Summary

The blends of polyfluoroethylenes have been studied by the scanning calorimetry method. In spite of near chemical nature of these components in all samples two melting points were observed closed to the corresponding temperatures of initial components. This fact proves the incompatibility of these polymers on the molecular level and the absence of isomorphism in those. On the other hand the similarity of the chemical nature results in the compatibility of polyfluoroethylenes in amorphous domains, and the blends have only one glass transition temperature situated between glass transition temperatures of initial polymers.

---