

УДК 541.64:532.78

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Касторский Л. П.,  
Кузьмичев О. В., Максимов В. Л., Лобанов А. М.

Методом ДСК исследовано различие в строении образцов ПВДФ, синтезированных при различных температурах. Полученные термограммы плавления и кристаллизации свидетельствуют о существенном различии исследованных образцов по степени упорядоченности кристаллической структуры. Высказано предположение, что установленные различия обусловлены не столько изменением регулярности построения полимерной цепи по типу «голова к хвосту», сколько разветвленностью полимеров, которая может существенно увеличиваться с повышением температуры синтеза исходного полимера.

Известно, что метод ДСК при оценке изменения энталпии полимерного образца при фазовых переходах первого и второго рода может служить источником информации о его надмолекулярной структуре. Этот метод используют, например, для изучения влияния термической обработки или термической предыстории полимерных образцов на их морфологию. Так, в работе [1] с помощью метода ДСК определяли кинетические константы процессов, протекающих в ПВДФ при кристаллизации из расплава и показали, что эти процессы связаны преимущественно с образованием кристаллитов в  $\alpha$ -форме. Однако указанное исследование было проведено без учета условий синтеза исходного полимера, которые, как известно, оказывают заметное влияние на регулярность построения образующейся полимерной цепи [2] и, следовательно, на структуру полимера.

Одновременно метод ДСК позволяет установить достаточно тонкие различия в морфологии полимеров, связанные, например, с различной степенью их разветвленности [3].

Цель настоящей работы — исследование методом ДСК различий в строении ПВДФ в зависимости от температуры синтеза.

Для исследований были выбраны образцы ПВДФ, синтезированные в условиях радикальной полимеризации при 303–313 (ПВДФ-I), 338–343 (ПВДФ-II) и 373 К (ПВДФ-III) и имеющие близкие значения показателей текучести расплава (ПТР), который был использован как косвенная характеристика ММ.

Исследования проводили на приборе DSC-1B фирмы «Перкин – Эльмер». Образцы в виде дисков диаметром 6,95 мм и массой 5 мг запрессовывали в алюминиевые чашечки с плоским основанием. Процесс кристаллизации и плавления осуществляли в атмосфере сухого инертного газа. Для получения воспроизводимых результатов образцы выдерживали в расплаве при 463 К в течение 5 мин до полного исчезновения зародышей кристаллитов, что контролировали по совпадению ДСК-термограмм в параллельных опытах плавления. Для определения температуры плавления образцы охлаждали со скоростью 8 град/мин, а ДСК-термограммы записывали со скоростью сканирования 8 град/мин.

Для исследования процесса кристаллизации в изотермическом режиме расплавленный образец за 20 с охлаждали до выбранной температуры и начало изотермической кристаллизации отсчитывали с момента установления температурного равновесия в образце, которое контролировали по индикатору на приборе. Конец кристаллизации определяли по окончанию записи максимума на термограмме, связанного с выделением теплоты, и совпадению кривой термограммы с базисной линией.

Для исследования процесса кристаллизации в динамическом режиме расплавленный образец охлаждали с заранее выбранной скоростью (от 2 до 64 град/мин). Об окончании процесса также судили по записи термограммы и совпадению кривой термограммы с базисной линией.

При анализе термограмм плавления (рис. 1) у рассматриваемых образцов ПВДФ обнаружены весьма существенные различия. По форме пика эти термограммы можно охарактеризовать как кривые с одним (ПВДФ-I) и двумя максимумами плавления (ПВДФ-III) и, как промежуточный случай, когда второй более высокотемпературный пик проявляется в виде плеча на фоне низкотемпературного пика (ПВДФ-II).

По-видимому, более упорядоченная структура, а следовательно, и наиболее регулярная полимерная цепь присуща образцам ПВДФ-I. Этот вывод хорошо согласуется и с положением максимума относительно температурной шкалы, поскольку чем совершеннее кристаллическая структура образца, тем выше температура его плавления (при сравнительно равных ММ). Таким образом, по признакам кривых плавления (по наличию второго максимума и области температуры плавления) наиболее высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры и, очевидно, связанной с нею регулярностью полимерных цепей обладает ПВДФ-I, т. е. полимер, синтезированный при наименьшей температуре.

Зависимость надмолекулярной структуры и морфологии образца от строения полимерной цепи убедительно, на наш взгляд, подтверждается и данными ДСК-термограмм плавления этих образцов, закристаллизованных при различной скорости охлаждения расплава полимера.

ДСК-термограммы образца ПВДФ-III (рис. 2, e), независимо от условий его кристаллизации, сохраняют два максимума плавления, однако при повышении скорости охлаждения интенсивность высокотемпературного пика повышается, а низкотемпературного снижается. При уменьшении скорости охлаждения наблюдается обратная зависимость: интенсивность высокотемпературного пика снижается. При этом максимум высокотемпературного пика достигается при скорости охлаждения 64 град/мин, причем положение его на температурной шкале не меняется, в то время как положение низкотемпературного пика смещается в низкотемпературную область.

ДСК-термограммы ПВДФ-I (рис. 2, a) и ПВДФ-II (рис. 2, б), полученные аналогичным образом, значительно отличаются от термограмм ПВДФ-III. Так, второй высокотемпературный пик плавления появляется только при высоких скоростях охлаждения расплава, при скорости охлаждения 32 град/мин этот пик проявляется как плечо, а при скорости охлаждения 16 град/мин и ниже второй максимум практически отсутствует.

Следует отметить, что как и для ПВДФ-III, для ПВДФ-I и ПВДФ-II сохраняются закономерности смещения низкотемпературного максимума.

Основываясь на литературных данных, в том числе по исследованию морфологии ПВДФ методом ДСК [4], можно считать, что появление на термограммах ПВДФ двух максимумов плавления связано с полиморфной структурой, свойственной этому полимеру. При этом пик плавления в более низкотемпературной области для данного полимера обусловлен образованием кристаллической структуры в  $\alpha$ -форме, а в высокотемпературной области — в  $\beta$ -форме. Это предположение хорошо согласуется с резуль-

#### Свойства образцов ПВДФ, синтезированных при различной температуре

Образец	Температура синтеза образца, К	Содержание звеньев — «перевертышей» (ЯМР), мол. %	Температура, К		Полупериод кристаллизации, с	$\Delta H$ плавления, кДж/моль
			максимума на кривой кристаллизации при охлаждении со скоростью 8 град/мин	равновесная плавления		
ПВДФ-I	303–313	3,5	424,0	451,5	77	79
ПВДФ-II	338–343	4,5	413,5	450,0	126	65
ПВДФ-III	373	4,7	405,5	449,0	135	58

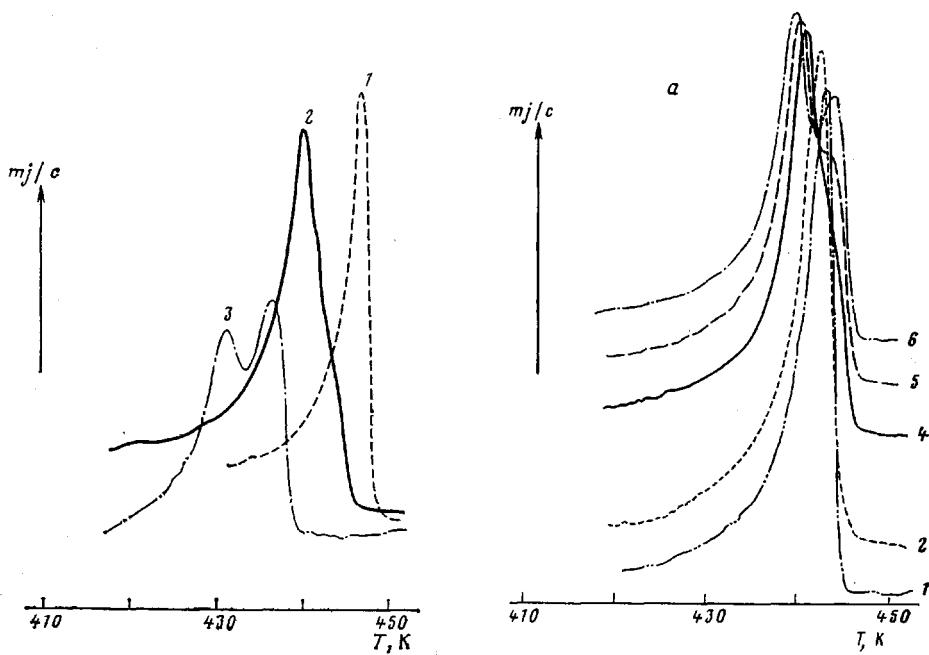


Рис. 1

Рис. 2а

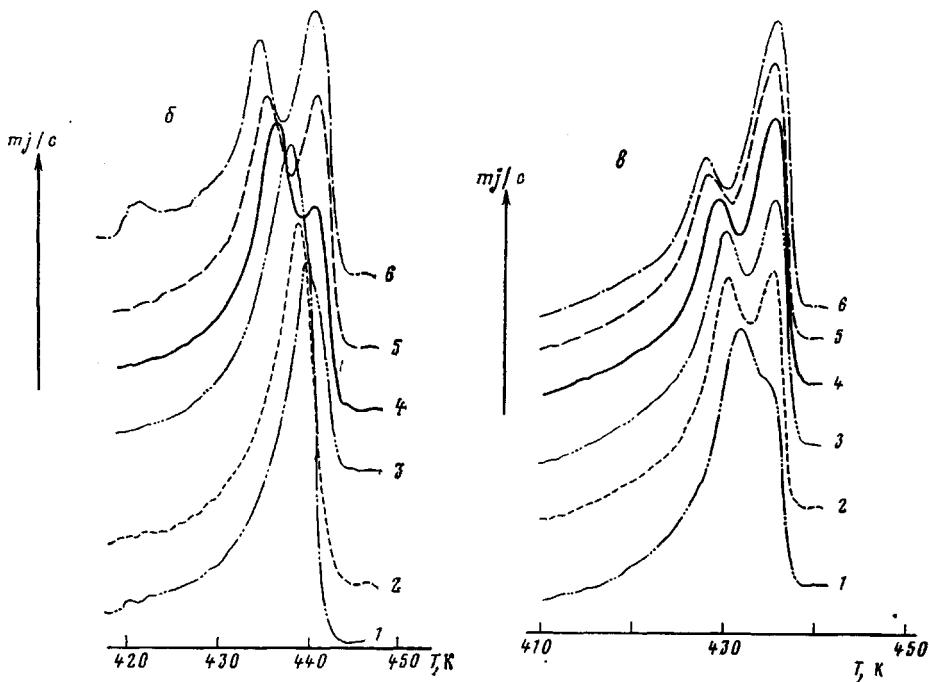


Рис. 2б

Рис. 2в

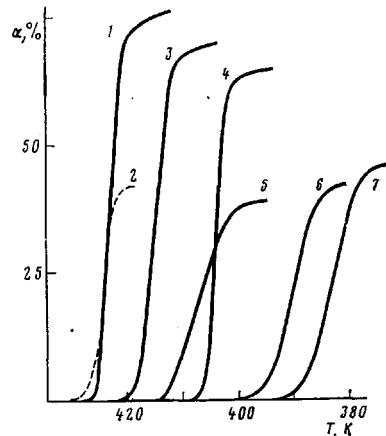
Рис. 1. ДСК-термограммы плавления ПВДФ-І (1), ПВДФ-ІІ (2) и ПВДФ-ІІІ (3).  $mJ/c$  дифференциальный тепловой поток

Рис. 2. ДСК-термограммы плавления образцов ПВДФ-І (а), ПВДФ-ІІ (б) и ПВДФ-ІІІ (в) со скоростью охлаждения 2 (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4), 32 (5) и 64 град/мин (6)

татами рентгеноструктурного анализа по относительному содержанию  $\alpha$ - и  $\beta$ -структур в исследованных образцах. При этом образцы, имеющие по термограммам ДСК более интенсивный высокотемпературный пик, характеризуются повышенным содержанием кристаллической фазы в  $\beta$ -форме.

Таким образом, при создании соответствующих условий все образцы

Рис. 3. Интегральные кривые кристаллизации (в динамическом режиме) ПВДФ-I (1, 2), ПВДФ-II (3), ПВДФ-III (4) и модифицированных образцов ПВДФ-M-I (5), ПВДФ-M-II (6) и ПВДФ-M-III (7). ПТР при 493 К и нагрузке 10 кг составляет 8,5–9,6 г/10 мин для ПВДФ-I (1), ПВДФ-II и ПВДФ-III; 0,05 г/10 мин для ПВДФ-I (2); 4,3–5,7 г/10 мин для ПВДФ-M-I, ПВДФ-M-II и ПВДФ-M-III.  $\alpha$  – степень кристаллизации



ПВДФ (независимо от температуры синтеза) могут быть закристаллизованы так, что будут содержать две кристаллические модификации.

Поскольку исследуемые образцы ПВДФ обладают различной температурой плавления, для них оказалось невозможным выбрать одну и ту же температуру кристаллизации. Это связано с тем, что в зависимости от особенностей морфологии для одного образца она будет слишком высока и кристаллизация будет протекать длительное время, а для другого – слишком мала и процесс кристаллизации завершится практически мгновенно. Поэтому процесс изотермической кристаллизации образцов ПВДФ изучали при различной температуре и оценивали по полуperiоду кристаллизации.

Полуperiод кристаллизации определяли как время, необходимое для завершения процесса кристаллизации наполовину при температуре, соответствующей максимуму на экзотерме кристаллизации, записанной в динамическом режиме при скорости охлаждения 8 град/мин (снижение скорости сканирования до 4 град/мин приводит к изменению формы кривой, что связано, очевидно, с процессом рекристаллизации, а увеличение до 16 град/мин приводит к заметному снижению разрешающей способности метода).

Таким образом, процесс изотермической кристаллизации образцов ПВДФ изучали при различной температуре и оценивали по полуperiоду кристаллизации, равновесной температуре плавления образцов, закристаллизованных в изотермическом режиме, а также рассчитывали энтальпию процесса плавления  $\Delta H$ . Полученные результаты представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что значения всех полученных характеристик снижаются в ряду ПВДФ-I > ПВДФ-II > ПВДФ-III.

Интегральные кривые, полученные из дифференциальных термограмм, снятых в динамическом режиме (рис. 3) показывают, что температура, при которой протекает процесс кристаллизации, также снижается в ряду ПВДФ-I > ПВДФ-II > ПВДФ-III, хотя общая степень кристалличности образцов находится примерно на одинаковом уровне. Следует отметить, что сопоставление характеристик процесса изотермической кристаллизации для образцов различной ММ, но синтезированных при одной и той же температуре, показало, что они различаются лишь степенью кристалличности, в то время как температура кристаллизации и скорость кристаллизации остаются неизменными (рис. 3, кривые 1, 2).

Как видно из данных ЯМР, приведенных в таблице, с увеличением температуры синтеза образцов наблюдается тенденция к увеличению содержания в нем звеньев, присоединенных по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту» (т. е. звеньев – «перевертышей»). В свою очередь, нарушение регулярности построения полимерной молекулы должно приводить к ухудшению условий кристаллизации полимера в  $\alpha$ -форме, поскольку в цепи появляются диады дифторметиленовых групп. Поэтому одной из причин наблюдаемой зависимости термодинамических характеристик

ПВДФ от температуры его синтеза может быть регулярность строения полимерной цепи по типу «голова к хвосту». Действительно, при модификации ПВДФ за счет введения в полимерную цепь небольших количеств звеньев тетрафторэтилена, соизмеримого с присутствием в гомополимере звеньев — «перевертышей», наблюдается снижение температуры плавления и температуры максимальной скорости кристаллизации (хотя и при уменьшении степени кристалличности) по сравнению с образцом гомополимера, синтезированного в аналогичных условиях (рис. 3, кривые 5—7). Однако при этом сохраняются те же зависимости термодинамических свойств от температуры синтеза модифицированных образцов ПВДФ, что и у образцов гомополимера.

При этом только изменением числа звеньев — «перевертышей» или последовательностей из дифторметиленовых групп нельзя объяснить столь существенные различия в поведении полимеров, выявляемые при использовании метода ДСК.

Действительно, различие в содержании звеньев — «перевертышей» в рассматриваемых образцах ПВДФ сравнительно невелико и приводит к незначительному уменьшению длины регулярно построенных последовательностей из чередующихся метиленовых и дифторметиленовых групп: ~26 звеньев для ПВДФ-I, ~21 звено для ПВДФ-II и ~19 звеньев для ПВДФ-III. Следовательно, изменение регулярности построения полимерной цепи не может быть единственной причиной зависимости рассматриваемых свойств ПВДФ от температуры синтеза исходных образцов.

Наиболее вероятно, что различие строения этих образцов заключается в различной степени их разветвленности.

Это предположение хорошо согласуется с кинетическими закономерностями процесса радикальной полимеризации, так как известно, что увеличение температуры процесса полимеризации способствует протеканию энергетически юмких реакций, какой является реакция передачи цепи на полимер. Возможность протекания этой реакции была показана ранее [5] для сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Более конкретные данные относительно строения гомополимера винилиденфторида с точки зрения его разветвленности в литературе отсутствуют.

Допуская различную степень разветвленности для образцов ПВДФ, синтезированных при различной температуре, можно легко объяснить не только снижение температуры плавления в ряду ПВДФ-I>ПВДФ-II>>ПВДФ-III, но и уменьшение энергозатрат на процесс плавления и сохранение даже при высоких температурах кристаллизации двух кристаллических структур у наиболее разветвленного образца — ПВДФ-III, связанных с наличием дополнительных стерических препятствий для образования наиболее термодинамически выгодной кристаллической структуры ( $\alpha$ -формы).

В целом проведенное исследование позволило впервые установить зависимость процесса кристаллизации ПВДФ от температуры синтеза исходного образца полимера.

#### Литература

1. Mancarella C., Martuselli E. Polymer, 1977, v. 18, № 12, p. 1240.
2. Liepins R., Surles J. R., Morosoff N., Stannet V., Timons A., Wortmann G. J. Polymer Sci. A-1, 1978, v. 16, № 11, p. 3039.
3. Pakula T. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 6, S. 1577.
4. Sakamoto Rynchi, Abe Yoshinby, Yano Shnichi. Repts. Prog. Polymer Phys. Japan, 1980, v. 23, p. 359.
5. Мадорская Л. Я., Самойлов В. М., Агапитов А. П., Макеенко Т. Г., Отрадина Г. А., Будтов В. П., Харчева Е. Ю., Логинова Н. Н. В кн.: Тез. докл. на IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соед. Ташкент: Изд-во Ташкент. ун-та, 1982, с. 154.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
15.X.1984

**SOME FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF POLYVINYLDENE  
FLUORIDE**

**Madorskaya L. Ya., Loginova N. N., Kastorskii L. P.,  
Kuz'michev O. V., Maksimov V. L., Lobanov A. M.**

**S u m m a r y**

The difference in the structure of PVDF samples synthesized at various temperatures has been studied by DSC method. Thermograms of melting and crystallization point out the essential difference in the degree of ordering of the crystalline structure for various samples. This difference is assumed to be a result not only of the change of the «head-to-tail» regularity, but also of the branching of the polymer chains being increased with enhancing of temperature of synthesis of initial polymer.