

УДК 541.64:536.7

СОВМЕСТИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ¹

© 1998 г. Н. Н. Авдеев*, Д. К. Новикова*, Г. Б. Васильев*,
В. Г. Куличихин*, Д. Р. Тур**

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 13.05.98 г.
Принята в печать 21.05.98 г.

Исследовали взаимодиффузию между частично фторированными полидиалкоксифосфазенами; поли-бис-трифторметоксифосфазеном и(или) сополимерами с различным содержанием боковых трифторметоксигрупп и додекафторметоксигрупп. Исследования проводили на оптическом интерферометре при температурах выше точки изотропизации компонентов. Совместимость сополимеров ухудшается с увеличением различия между ними в содержании додекафторметоксигрупп и трифторметоксигрупп. Растворимость компонента с большим содержанием длинных боковых групп в компоненте с меньшим содержанием этих групп выше, чем наоборот. Результаты исследования совместимости сопоставлены с результатами измерений реологических и механических свойств смесей. Отмечена корреляция между удаленностью состава смеси от состава, соответствующего переходу раствор–гетерофазная система, и ее свойствами. Так, положительные отклонения значений вязкости расплава от аддитивных происходят в области однофазного состояния, а отрицательные – в области расслоения системы. Максимум модуля упругости достигается при концентрациях компонентов, близких к области спинодального распада расплава смеси сополифосфазенов.

В настоящее время многие из используемых на практике полимерных материалов представляют собой многокомпонентные изотропные или анизотропные дисперсные полимерные смеси. Создание термодинамически равновесных высокодисперсных (вплоть до молекулярного уровня) смесей полимеров, аналогичных низкомолекулярным растворам, как правило невозможно из-за малой совместимости компонентов и низкой подвижности их макромолекул [1]. Отдельное место занимают так называемые молекулярные композиты, при получении которых используются растворы компонентов в общем растворителе [2]. Такие системы, хотя и обладают практически молекулярной дисперсностью, после удаления растворителя переходят в термодинамически неустойчивое состояние.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33848).

Для систем, полученных механическим смешением частично совместимых полимеров, большое значение приобретает наличие межфазного слоя (раствора одного компонента в другом), который обладает собственным комплексом реологических, механических и других свойств и модифицирует композицию в целом. В связи с этим оценка и тем более регулирование совместимости полимеров является важной задачей современного материаловедения [3].

Несмотря на то, что взаимная растворимость полимерных компонентов увеличивается с повышением температуры, добиться значительного эффекта длительным прогревом смеси в большинстве случаев не удается из-за их ограниченной термостабильности. Одним из решений такой проблемы является смешение сополимеров, содержащих функциональные однотипные группы. В этом случае можно надеяться на взаимопроникновение компонентов при более низкой температуре, о чем

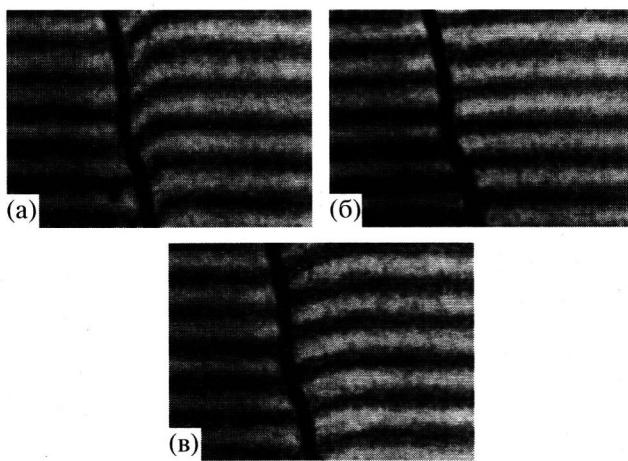


Рис. 1. Интерферограммы системы ПТЭФ (справа)–сополимер с $n = 10\%$ (слева) при длительности эксперимента 0 (а), 3 (б), 8 ч (в) при $T = 270^\circ\text{C}$.

свидетельствуют теоретические и экспериментальные работы [4, 5].

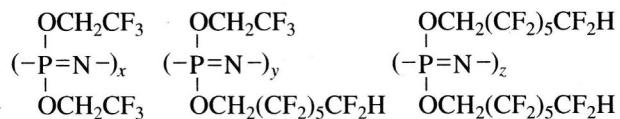
Особый интерес представляет поиск пар сополимеров, в которых небольшое количественное различие состава сополимерных звеньев придавало бы принципиально новые физико-химические и теплофизические свойства.

В данной работе микро-интерференционным методом исследована совместимость сополимеров полиорганофосфазенов, обладающих сильной зависимостью их термодинамических характеристик (наличие или отсутствие мезофазного состояния) реологических и механических свойств (поведение, присущее пластикам, эластопластам или эластомерам) от природы и количества боковых звеньев [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили поли-бистрифтотрэтилоксифосфазен (ПТЭФ) и сополимеры полиорганофосфазенов с различным соотношением боковых $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ и $-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ -групп. ПТЭФ и сополимеры получали одним и тем же методом – замещением атомов хлора в предварительно синтезированном полидихлорфосфазене трифтотрэтилатом или смесью трифтотрэтилата и додекафтогептилата (ДДФГ) натрия [7]. Исследованные сополимеры представляют собой ста-

тистические сополимеры, состоящие из следующих звеньев:



В дальнейшем, для обозначения сополимеров целесообразно использовать долю ДДФГ относительно общего числа боковых групп в их макромолекулах $n = \frac{y+2z}{2(x+y+z)}$, где $n = 0; 0.5; 1; 3; 5; 7.5; 10; 15; 30$ и 43 мол. %. Молекулярные характеристики ПТЭФ и сополимеров, полученных на основе одного и того же полидихлорфосфазена, близки: степень полимеризации $\sim 83 \times 10^3$, индекс полидисперсности $M_w/M_n \sim 1.1$.

Совместимость определяли с помощью оптического интерферометра, рабочая часть которого представляет собой оптический клин, образованный двумя стеклянными пластинами с полупрозрачными зеркальными покрытиями [8, 9]. Исследуемые сополимеры вводили в зазор (100 мкм) между пластинами с разных его сторон и за счет сжатия клина приводили в контакт. Наблюдение за развитием диффузионных процессов вели через микроскоп. Интерференционная картина представляет собой две серии полос (рис. 1), расстояния между которыми обратно пропорциональны показателям преломления соответствующих полимеров. При взаиморастворении компонентов показатели преломления вблизи фазовой границы изменяются и полосы искривляются. По форме и величинам загибов интерференционных полос на фотографиях (рис. 1), снятых через определенные промежутки времени, рассчитывали растворимости компонентов и судили о скорости их взаимопроникновения.

Наблюдение диффузии при выбранной температуре проводили в течение нескольких часов. По полученным микроскопическим снимкам восстанавливали распределение состава вдоль координаты диффузии на момент съемки, а по установившимся по обе стороны от границы загибам интерференционных полос рассчитывали растворимость компонентов друг в друге Φ_{12} и Φ_{21} . Исследования проводили в области выше температуры перехода

мезофаза–изотропный расплав. Так как зависимости совместимости сополимеров от температуры в пределах ошибок эксперимента (1–2%) не было обнаружено, ниже все данные приводятся для одной температуры 270°C. В этих условиях не наблюдали какого-либо влияния возможной деструкции сополимеров на процесс взаимодиффузии.

В целом исследовали около сорока пар различных сополимеров. Для некоторых из них были получены кривые течения (капиллярный вискозиметр МВ-3М) и измерены механические свойства пленок (разрывная машина "Zwick"), приготовленных из растворов в общем растворителе – этилацетате. При этом предположили, что наблюдаемая в расплавах совместимость по величине соответствует таковой, реализуемой при медленном испарении растворителя из разбавленных растворов смесей сополимера в этилацетате (исходная концентрация ~1 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены типичные для исследованных систем диаграммы концентрация–состав сополимера, показывающие изменения термодинамически равновесных концентраций в смеси при постоянном содержании ДДФГ n_1 в одном сополимере и увеличении содержания этих групп n_2 в другом. Такие диаграммы показаны для трех базовых сополимеров с $n = 0, 5$ и 15 мол. %. Заштрихованный участок соответствует области расслоения смесей. Как видно из рис. 2а, растворимость ПТЭФ в сополимере ниже, чем наоборот (верхний незаштрихованный участок над кривой 1, отвечающий растворению сополимера с разным n_2 в ПТЭФ, шире, чем нижний под кривой 1'). Об этом же свидетельствует эволюция интерферограмм (рис. 1) для контакта ПТЭФ с сополимером ($n_2 = 10\%$). Отчетливо видно, что изгибаются интерференционные полосы ПТЭФ, указывающие на проникновение в него сополимера. С увеличением содержания ДДФГ групп в сополимере их растворимость в ПТЭФ снижается, и для компонента с $n_2 = 43\%$ растворимость не превышает 10%. В то же время ПТЭФ частично растворим только в сополимере с $n_2 = 5\%$.

Для сополимера с $n_1 = 5\%$ (рис. 2б) его растворимость в низших сополимерах (с меньшим n_2) больше, чем в высших, так как нижняя область совместимости достаточно протяженная (Φ_{12} достигает 18–30%). Практически не наблюдается растворимости базового сополимера в высших сополимерах ($n_2 > 15$ мол. %). Точка пересечения

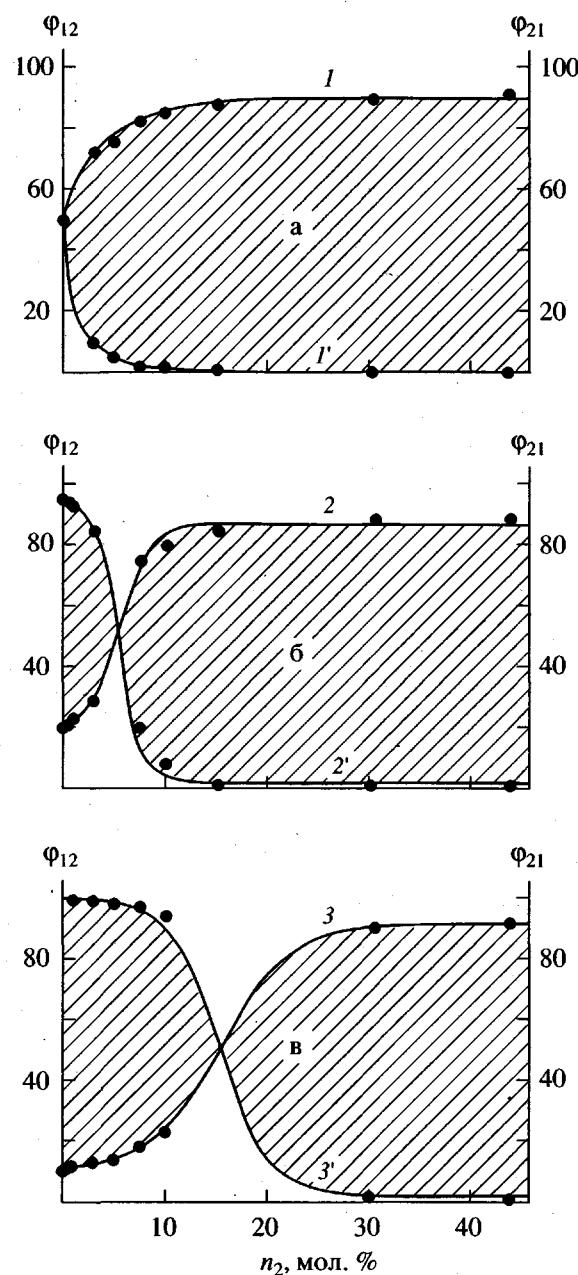


Рис. 2. Диаграммы растворимость–состав для сополимера с $n_1 = 0$ (а), 5 (б) и 15% групп ДДФГ (в), взаимодействующего с компонентами, n_2 которых изменяется от 0 до 43%. $1-3 - \Phi_{12}$, а $1'-3' - \Phi_{21}$.

линий фазового равновесия получена экстраполяцией экспериментальных данных в область, соответствующую самодиффузии данного сополимера ($n_1 = n_2$ и $\Phi_{21} = \Phi_{12} = 0.5$). При $n_2 > n_1$ картина совместимости меняется на обратную – сополимер мало растворим в высших сополимерах, тогда как они растворяются в нем с предельной величиной растворимости 8–30%.

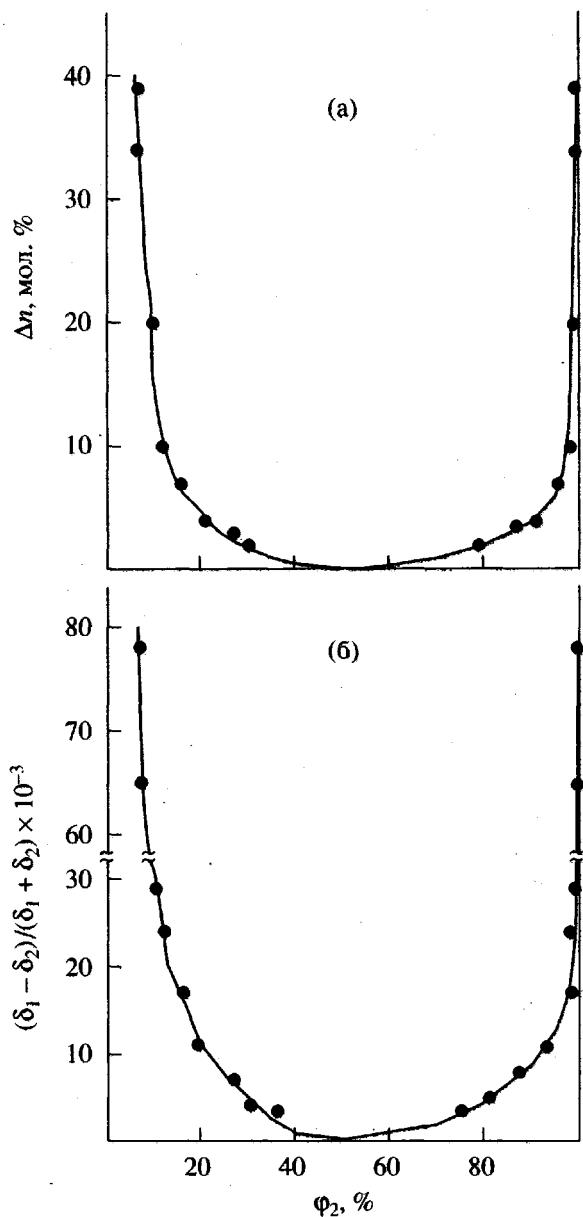


Рис. 3. Обобщенные диаграммы растворимости бинарных систем сополимеров, построенные в координатах относительная разность концентрации групп ДДФГ–состав (а) и относительная разность параметр растворимости–состав (б). Пояснения в тексте.

Такой вид диаграммы сохраняется и для сополимера с содержанием групп ДДФГ 15% (рис. 2в). При этом проявляется та же специфическая закономерность: растворимость высших сополимеров в низших больше, чем наоборот (широкая нижняя область совместимости при малых n_2 контрастирует с почти полным отсутствием растворимости сополимеров с $n_2 > 30\%$ в базовом сополимере).

На рис. 3 представлена обобщенная диаграмма для всех пар сополимеров, где за основу ее построения принята величина разности содержания в них групп ДДФГ. Как и на приведенных выше диаграммах, при экстраполяции в область полной совместимости предполагали, что она возникает при равных концентрациях компонентов тождественного состава. По виду данные зависимости напоминают диаграммы температуры расслоения–состав смеси для бинарных систем с НКТС близких по молекулярным массам компонентов, где по оси ординат вместо температуры отложена величина $\Delta n = |n_2 - n_1|$. Диаграмма в целом отражает закономерности изменения совместимости в смесях сополимеров.

Аналогичный результат получен и при использовании в качестве функции относительной разности в параметрах растворимости сополимеров $|\delta_2 - \delta_1|/(\delta_1 + \delta_2)$ (рис. 3б). Параметры растворимости рассчитывали по теории групповых и атомных вкладов [10]. Согласно этой теории, параметр растворимости можно оценить по константам молекулярного притяжения F_i , основываясь на структурной формуле соединения и его плотности. Расчет δ делается в предположении аддитивности вклада констант молекулярного притяжения. В нашем случае уравнение для расчета параметров растворимости выглядит следующим образом:

$$\delta = \rho \frac{F_0 + n\Delta F}{M_0 + n\Delta M},$$

где ρ – плотность сополимера, которая принималась равной 1.7×10^3 кг/м³; F_0 и M_0 – константы молекулярного притяжения; ΔF и ΔM – приращение F и M при замене короткой боковой трифторметоксигруппы на длинную группу ДДФГ. Значения использованных констант молекулярного притяжения приведены ниже.

Группа	-P=N-	-O-	-CF ₃ -	-CF ₂ -	-CH ₂ -
F_i , (кДж м ³)/моль	1116	150	589	286	322

Рассчитанные величины δ лежат в пределах от 24.1 (для $n = 0$) до 9.1 (кДж м³)^{0.5} (для $n = 1$).

Недостаток данных по внутри- и межмолекулярному взаимодействию не позволяет оценить роль локальных структур, инициируемых ДДФГ в растворении и диффузии компонентов. Тем не менее, как следует из полученных диаграмм, диффузия сополимеров происходит неодинаково в разных

направлениях от межфазной границы – толщина диффузионного слоя в сополимерах с меньшим содержанием длинных звеньев больше, чем наоборот. Это свидетельствует о том, что при увеличении концентрации ДДФГ в сополимерах, с одной стороны, происходит уменьшение свободного объема, с другой – увеличивается гибкость и, следовательно, подвижность макромолекул [6].

Возможность перехода системы ПТЭФ–сополимер в расстояние однофазного сплава или несовместимой дисперсной системы в разных областях концентраций и составов сополимеров отражается на свойствах смесей. На рис. 4 сопоставлены зависимости вязкости расплавов и модуля упругости твердых пленок смесей в зависимости от их состава с участком диаграммы растворимости смесей ПТЭФ–сополимер.

Участок диаграммы (рис. 4, кривая 1) представлен в координатах $n_2 = f(\Phi_2)$. Кроме того, на этом же рисунке приведена кривая 2, соответствующая постоянному среднему содержанию ДДФГ в смеси $n_{cp} = 1.5$ мол. %. Содержание сополимера, необходимое для достижения этого условия, рассчитывали по формуле $\Phi_2 = 1.5/n_2$. Область совместимости находится слева от кривых 1, 2.

На этом же рисунке показаны зависимости вязкость–состав для систем ПТЭФ–сополимер с 5 (кривая 3) и 10 мол. % групп ДДФГ (кривая 4). Штриховой линией проведен участок линии аддитивности. Масштаб превышения значениями вязкости смеси аддитивных величин возрастает, а масштаб ее снижения – уменьшается при меньшем содержании групп ДДФГ в сополимере. Обращает на себя внимание тот факт, что положительные отклонения от аддитивности происходят в области растворов сополимеров в ПТЭФ, а спад начинается в районе бинодали и усиливается в области несовместимых составов.

Уменьшение вязкости вблизи бинодали является достаточно общим явлением для смесей полимеров. Как правило это объясняется предположением о малой вязкости приграничного слоя вблизи появившихся частиц новой фазы и возможностью скольжения по межфазной границе [11, 12].

На рис. 4 (кривая 5) приведена зависимость модуля упругости от концентрации сополимера с разным содержанием групп ДДФГ. Смеси для механических экспериментов готовили таким образом, чтобы суммарное содержание длинных боковых групп поддерживалось постоянным ($n_{cp} = 1.5$ мол. %). В связи с этим с изменением концентрации менялось и содержание групп

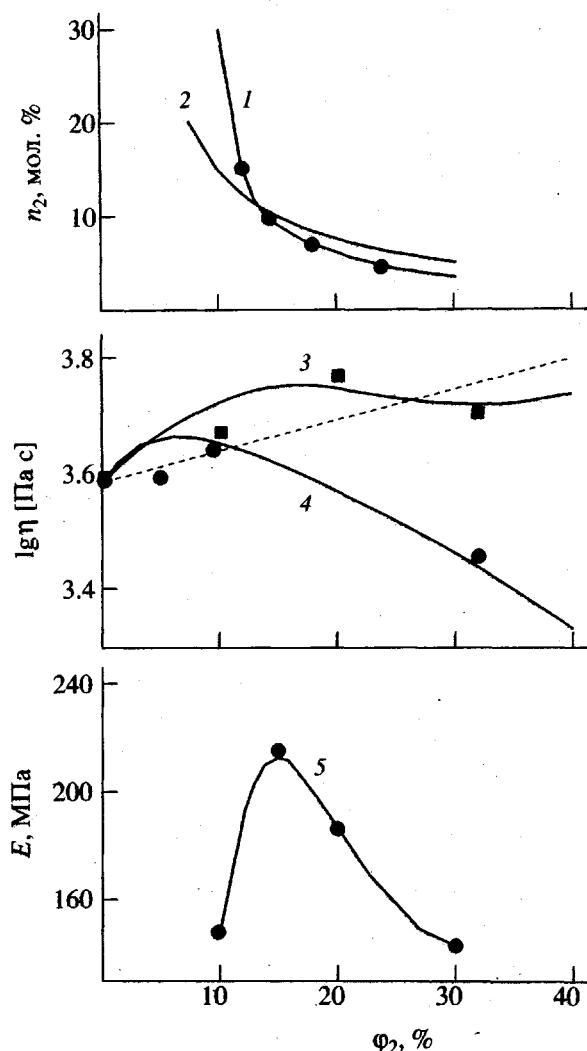


Рис. 4. Участок линии фазового равновесия для системы ПТЭФ–сополимер с различными n_2 (1), зависимость $n_2 = f(\Phi_2)$ при $n_{cp} = 1.5$ мол. % (2), зависимость вязкости смесей ПТЭФ от содержания сополимера с 5 (3) и 10% групп ДДФГ (4), а также концентрационная зависимость модуля упругости (5). Пояснения в тексте.

ДДФГ в сополимере. Такое сопоставление показывает, что максимум жесткости композиций приходится на область пересечения кривой фазового равновесия 2 с участком бинодали 1 (рис. 4а), т.е. на переход системы в двухфазное состояние. Отмеченная корреляция механических свойств, измеренных при комнатной температуре, с изменением фазовой структуры смесей при температуре расплава, вероятно, объясняется схожестью процессов фазового разделения, происходящих при испарении растворителя из растворов и снижении температуры расплавов. Указание на то,

что испарение растворителя отражает спинодальный распад, содержащийся в работе [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение взаимодиффузии в сополимерах показало наличие ограниченной совместимости для компонентов, различающихся количеством боковых трифтотретокси- и додекафтогептоксигрупп. Неожиданным результатом является сильная асимметрия диаграмм состояния – сополимер с большим содержанием ДДФГ лучше растворяется в низшем сополимере, чем наоборот. Если исходить из теории Флори–Хаггинаса и известных литературных данных для соединений близких ММ, то такое поведение следует считать нетипичным. Вероятно, отличительной особенностью этих систем в сравнении с другими смесями сополимеров является значительный вклад, вносимый в создание надмолекулярной структуры смеси звенями ДДФГ. Некомбинаториальная энтропия смешения и стерические ограничения, обусловленные этими группами, могут заметно изменить характер совместимости и привести к ее несимметричности даже для формально близких по химическому составу компонентов.

Авторы благодарят Е.К. Борисенкову и И.Л. Парсамян за изучение реологических и механических свойств смесей ПТЭФ–сополимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т.1.

- Hwang W.-F. // Rheology and Processing of Crystalline Polymers / Ed. by Wilson D. and Conroy J.A. London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras: Chapman and Hall, 1996. P. 288.*
- Семаков А.В., Кантор Г.Я., Васильева О.В., Добросол И.И., Ходырев Б.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 161.*
- Semenov A.N. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2273.*
- MacKnight W.J., Karasz F.E. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen B. Oxford: Pergamon Press, 1987. V. 7. P. 111.*
- Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.*
- Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Ширнина Т.А., Еспенбетова Д.А., Губанов В.А., Пономарев А.И., Соколов С.В., Иванова Г.А. А.с. 1024482 СССР // Б.И. 1983. № 23. С. 83.*
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.*
- Куличихин В.Г., Авдеев Н.Н., Семаков А.В., Платэ Н.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 11. С. 1862.*
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.*
- Вершинин Л.В., Клыкова В.Д., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 2. С. 318.*
- Мирошников Ю.П., Андреева Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 579.*
- Hashimoto T., Sasaki K., Kawal H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2812.*

Compatibility of Various Poly(fluoroalkoxyphosphazenes)

N. N. Avdeev*, D. K. Novikova*, G. B. Vasil'ev*, V. G. Kulichikhin*, and D. R. Tur**

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Mutual diffusion of partly fluorinated poly(dialkoxyphosphazenes), including poly(bis-trifluoroethoxyphosphazene) and/or copolymers with different contents of side trifluoroethoxy and dodecafluoroheptoxy groups, was studied by optical methods. The measurements were performed on an optical interferometer at temperatures above the point of component isotropization. Compatibility of the copolymers decreases with increasing difference in the contents of dodecafluoroheptoxy and trifluoroethoxy groups. Solubility of a component with a higher content of long side groups in the component containing a lower amount of these groups is higher than the solubility of the latter component in the former. The results of investigation of the compatibility are compared to the results of measurements of the rheological and mechanical properties of the polymer blends. It was established that the properties of a blend depend on how far is the blend composition from that corresponding to a transition from solution to heterophase system. In particular, positive deviations of the melt viscosity from the additive value are observed in the region of single-phase state, while negative deviations take place in the region of phase separation. The maximum elastic modulus is achieved at the component concentrations close to the region of spinodal decomposition of the copolyphosphazene blend.