

УДК 541.64:539.2

Е. М. Антипов, В. Г. Куличихин, Е. К. Борисенкова,
Д. Р. Тур, Н. А. Платэ

СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИ-*bis*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование структурных превращений при фазовых переходах одноосно-ориентированных пленок и экструдатов поли-*bis*-трифторэтоксифосфазена. Прослежено изменение структурных параметров при переходе двух возможных кристаллических модификаций в мезофазу и далее в состояние изотропного расплава. Предложена модель строения полимера в мезоморфном состоянии, основанная на положении о реализации в нем слоистой упаковки, близкой по типу к одной из кристаллических, но с различным характером упорядоченности вдоль каждого из трех измерений.

Ранее считалось [1], что в гибкоцепных полимерах, не содержащих мезогенных групп, выше точки плавления не может существовать упорядоченности, по уровню превышающей ближний порядок низкомолекулярных жидкостей. Однако в последнее время в литературе появляется все большее число примеров [2], когда именно в подобных объектах, в частности в полифосфазенах, установлено существование мезоморфного состояния выше $T_{\text{пл}}$, не укладывающегося в рамки традиционной классификации жидких кристаллов.

Для этих систем предложен [3] дополнительный тип мезоморфного состояния — конформационно разупорядоченный кристалл. Существует, по-видимому, и другая возможность: отнесение подобных объектов к разряду известных для жидких кристаллов структур, нематиков, при расширении соответствующего определения. Еще одним подходом является анализ этого типа мезофазы, как кристаллов с трехмерной упорядоченностью, но с различным по типу и степени протяженности порядком вдоль каждого из измерений. Для большей ясности в этом вопросе необходимо дальнейшее накопление экспериментальной информации.

Поли-*bis*-трифторэтоксифосфазен (**ПФ**) — гибкоцепной полимер ($T_c = 270 \text{ K}$ [4]) с основной цепью следующего строения: $[-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2-\text{N}]_n$. Интерес к данному соединению определяется целым комплексом физических и физико-химических свойств, в значительной мере обусловленных спецификой его структурной организации [5]. Именно на этом полимере впервые для класса полифосфазенов был обнаружен переход в мезоморфное состояние, причем интервал равновесного существования мезофазы превышал 150 K [6].

Подробный обзор ранних работ по изучению структуры и свойств полифосфазенов вообще, и ПФ в частности, опубликован в работе [4]. В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций по описанию структуры, морфологии, характеристик фазовых переходов и физико-механических свойств этого полимера [7–12]. Однако достаточно полного представления о строении ПФ прежде всего в мезоморфном состоянии до настоящего времени не сформировано.

Цель настоящей работы — изучение структуры ПФ высокой ММ и узкого ММР в широком интервале температур.

Исследуемый полимер синтезировали по методике [13]. Его $\bar{M}_w=2,0\cdot10^7$, а коэффициент полидисперсности не превышал 1,4 [14]. Пленки ПФ получали методом полива из раствора в этилацетате. Высушенный полимер ориентировали двумя способами: посредством многоступенчатого одноосного растяжения при различных температурах до кратности вытяжки ~ 10 или путем экструзии через капилляр диаметром $1\cdot10^{-3}$ м при 500 К с использованием микровискозиметра МВ-2 [15]. В последнем случае образовывалась высокоориентированная самоармированная система с фибрillярной морфологией [16].

Фоторентгенограммы в больших углах дифракции снимали на аппарате ИРИС-3,0 ($\text{Cu}K_\alpha$, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы в широких углах записывали вдоль экватора и меридиана рентгенограмм на приборе ДРОН-3,0 (съемка на просвет ($\text{Cu}K_\alpha$): изогнутый, фокусирующий, кварцевый кристалл-монохроматор на первичном пучке [17]). Меридиональные малоугловые дифрактограммы получали на установке КРМ-1 ($\text{Cu}K_\alpha$).

Температурные съемки ориентированных образцов проводили в изометрических условиях. Волокна наматывали на специальную рамку – держатель и по краям фиксировали зажимами. Образцы нагревали с помощью термоприставки [18]; точность поддержания температуры $\pm 0,5$ К.

Термограммы получали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «Dupont-1090». Высокую скорость нагревания 20 град/мин применяли для предотвращения возможной усадки ориентированных образцов, находящихся в свободных, а не изометрических условиях.

Морфологию экструдатов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi S-507».

ДСК-термограммы ПФ при нагревании представлены на рис. 1. Верхняя кривая относится к ориентированной пленке, полученной из раствора, нижняя – к образцу, сформованному из экструдата. На обеих термограммах наблюдается два фазовых перехода первого рода; отношение энталпий низкотемпературного и высокотемпературного переходов составляет величину 8–10. Фоторентгенограммы, также приведенные на рис. 1, указывают на многообразие структурных форм ПФ в разных температурных областях.

На рис. 2 представлены экваториальные дифрактограммы различных структур ПФ. Количественная обработка дифракционных данных показывает, что пленка, полученная из раствора, кристаллизуется с образованием орторомбической решетки, на элементарную ячейку которой приходится два мономерных звена (α -модификация). Этот образец, нагретый однажды выше точки перехода, даже при высоких скоростях охлаждения не образует первоначального типа упаковки и кристаллизуется в орторомбической модификации с числом мономерных звеньев на элементарную ячейку, равным четырем (γ -решетка). Эти данные находятся в соответствии с результатами работ [8–10].

При кристаллизации ПФ из раствора процесс протекает, по-видимому, минуя предварительную стадию образования мезофазы с образованием неравновесной α -модификации. Соответственно температура перехода α -фазы в мезоморфное состояние на ~ 20 К ниже аналогичной величины для γ -решетки, являющейся, напротив, термодинамически стабильной кристаллической формой ПФ в этом температурном интервале.

Экструзия через капилляр при ~ 500 К приводит к самоармированной системе хорошо ориентированных фибрill ПФ [16] (рис. 3). Характерно, что в зависимости от условий переработки можно получить экструдат с изотропной сердцевиной и дискретной оболочкой, либо полностью фибрillизованный образец. Специфическая фибрillизация ПФ является результатом доменного характера течения материала [19]. Анализ дифракционных данных показывает, что структура экструдатов характеризуется γ -формой кристаллической упаковки. Большой период обнаружить не удалось во всем диапазоне температур исследования ПФ. Малоугловая периодичность не была зафиксирована также ни для одной структурной формы ПФ, полученного из раствора.

При нагревании ПФ выше точки перехода в мезофазу, независимо от того, какого типа упаковка была в исходном образце, система переходит в мезоморфное состояние. Зависимости положений основных рефлексов $2\theta_{\max}$, их интенсивностей I и поперечных размеров областей когерентного рассеяния L от температуры приведены на рис. 4 и 5 соответственно.

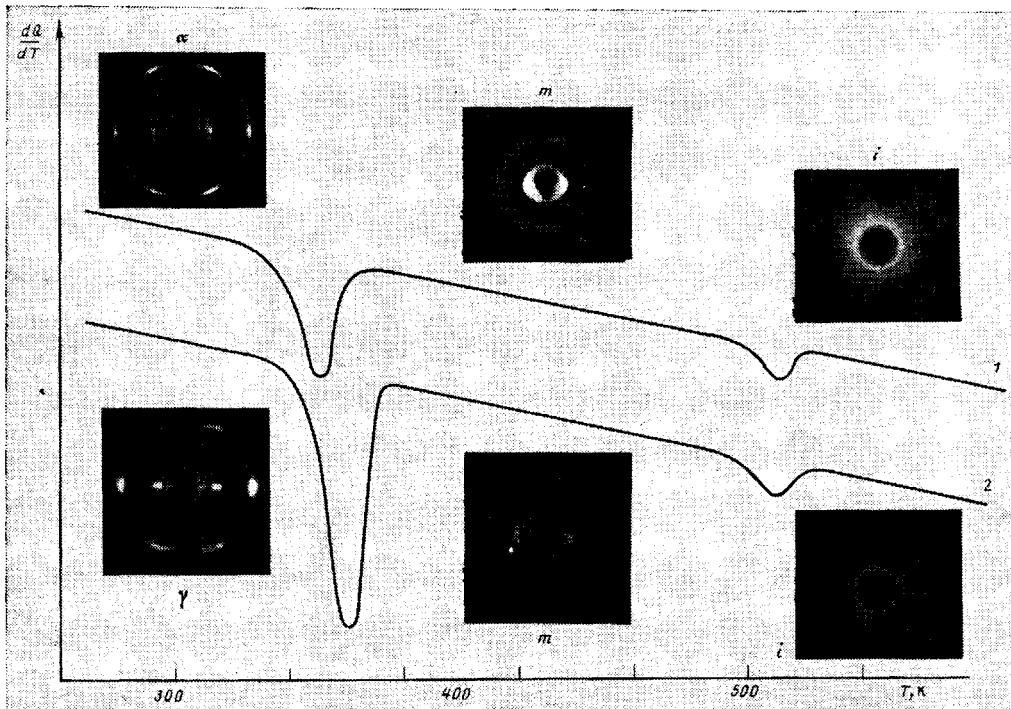


Рис. 1. ДСК-термограммы ориентированной пленки ПФ, полученной из раствора (1), и экструдата, сформованного при 500 К (2), а также фоторентгенограммы кристаллических модификаций α и γ , мезофазы m и изотропного расплава i

Процесс протекает следующим образом. Сначала положения рефлексов обеих модификаций с повышением температуры монотонно смещаются в сторону меньших углов, что соответствует обычному расширению решетки. При этом интенсивность пиков несколько увеличивается, а полуширина уменьшается, что также естественно при отжиге. При дальнейшем нагревании для α - и γ -фаз наблюдается различная ситуация. Положения рефлексов α -фазы при 343 К изменяются практически скачком. При этом интенсивность первого пика резко растет, полуширина убывает, остальные кристаллические рефлексы гаснут и на картине рассеяния остаются лишь дифракционные максимумы мезофазы. Окончательно процесс формирования мезофазы завершается к 365 К.

Для γ -фазы переход в мезоморфное состояние происходит в два этапа. Выше 343 К наблюдается сосуществование γ -кристаллов и мезофазы и лишь в относительно узкой области 360–365 К процесс завершается.

Дифракционная картина мезофазы (рис. 2, кривая 3) характеризуется наличием на экваторе мощного узкого рефлекса ($2\theta=8,86^\circ$), на малоугловом крыле которого наблюдается слабый, относительно широкий максимум, а также еще три пика низкой интенсивности в больших углах дифракции ($2\theta=15,48; 17,92; 23,58^\circ$). На первой слоевой линии присутствуют сильные диффузные рефлексы с периодичностью $d=0,438$ нм. Период идентичности, определяемый по этому рефлексу, равен 0,486 нм, т. е. совпадает с величиной межплоскостного расстояния рефлекса (001) кристаллических α - и γ -модификаций. Характерно быстрое спадание интенсивности с ростом угла дифракции на рентгенограмме, что является результатом одновременно ротационного (вокруг оси цепи) и трансляционного (вдоль оси цепи) разупорядочения в системе. Значительное уширение рефлексов на первой слоевой линии указывает, что макромолекулы обладают конформационным разбросом.

В работах [8–10] структура мезофазы ПФ была отнесена к псевдогексагональной, а диффузное меридиональное

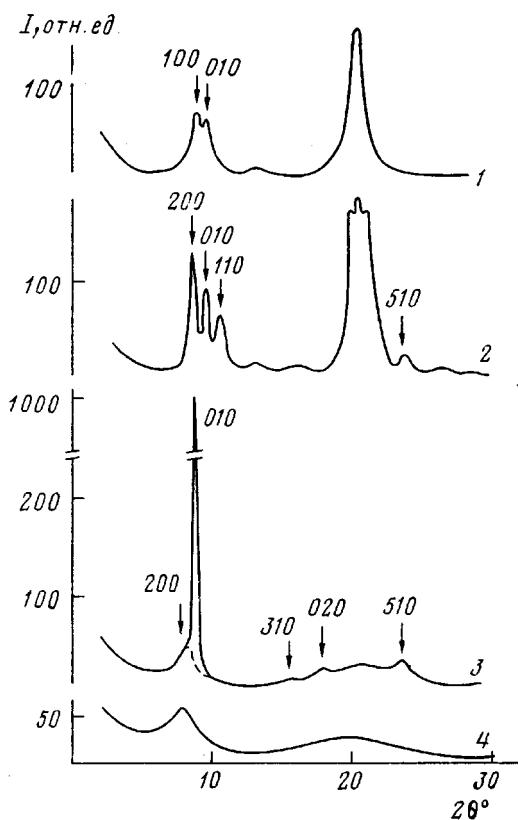


Рис. 2. Экваториальные дифрактограммы ориентированного ПФ, полученные при различных температурах: 1 – α -орторомбическая модификация, 293 К; 2 – γ -орторомбическая модификация, 293 К; 3 – мезофаза, 373 К; 4 – расплав, 523 К

рассеяние объяснено наложением ряда рефлексов, уширенных вследствие вращения звеньев в цепи и их беспорядочным продольным сдвигом относительно друг друга. Однако сопоставление рассчитанных в этом предположении по кристаллографическим данным величин плотности мезофазы с экспериментально определенными дает недопустимо большое расхождение $\Delta\rho=140 \text{ кг}/\text{м}^3$. Расчетная величина отличается от реальной в сторону меньших значений, что делает невозможным объяснить данный факт наличием значительной доли разупорядоченной аморфной компоненты в системе. Для кристаллических модификаций кристаллографические и дилатометрические величины в пределах экспериментальной точности ($\pm 5 \text{ кг}/\text{м}^3$) совпадают.

Хорошего согласия можно было бы достигнуть, если предположить, что период идентичности вдоль оси макромолекул при переходе в мезофазу изменился и стал равен 0,44 нм. Однако экспериментально полученные значения, как в настоящей работе, так и в работах других авторов [9, 10], существенно отличаются, и как отмечалось выше, составляют величину 0,486 нм.

Уместно вспомнить, что для мезофазы полидизтилсилооксана даже при меньшей разнице ($\Delta\rho=80 \text{ кг}/\text{м}^3$) пришлось отказаться от описания структуры мезоморфного состояния в рамках гексагональной модификации [20]. Таким образом, для мезофазы ПФ необходимо предположить упаковку, отличную от гексагональной.

Корреляция между расчетными и экспериментальными данными оказывается возможной, если постулировать наличие в мезоморфном ПФ нарушенной γ -орторомбической упаковки. Соответствующие индексы Миллера указаны на рис. 2. Обращает на себя внимание сильно различаю-

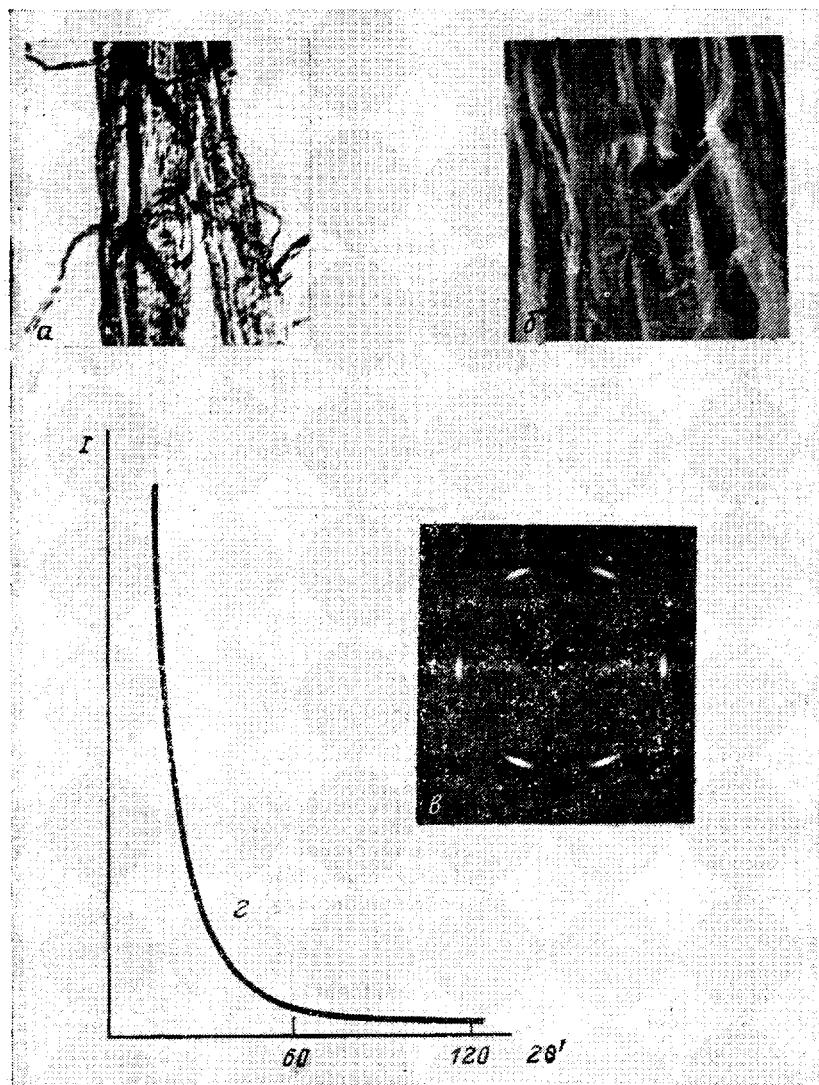


Рис. 3. Морфология (а, б) экструдата ПФ, сформированного при 500 К, а также его рентгенограммы в больших (в) и малых углах дифракции (г)

щийся характер рефлексов (200) и (010), первый из которых имеет диффузный профиль с линейной полушириной $\sim 1,5^\circ$, тогда как второй обладает чрезвычайно острой формой линии. Отсюда следует, что в базисной плоскости уровень упорядоченности в двух взаимноперпендикулярных направлениях существенно разный. В свою очередь, это обстоятельство указывает на отличие симметрии цепей в мезофазе от цилиндрической. Большие размеры ячейки и пониженная плотность по сравнению с кристаллической упаковкой, очевидно, достаточны, чтобы разрешить частичное ротационное и трансляционное разупорядочение цепей, но недостаточны для реализации гексагональной упаковки, которая образуется при свободном вращении цепей относительно их оси. В случае ПФ такое свободное вращение требует слишком большого объема из-за наличия довольно длинных боковых групп. Стерически и энергетически это невыгодно, вследствие чего реализуется не псевдогексагональная мезоморфная структура с полным ротационным беспорядком, а псевдоорторомбическая с частичной ротационной разупорядоченностью и большей плотностью.

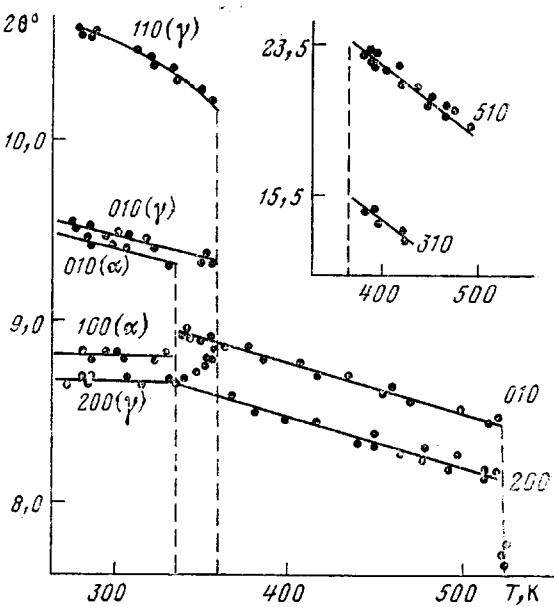


Рис. 4. Температурные зависимости положений экваториальных рефлексов орторомбических α - и γ -модификаций, а также мезофазы ПФ

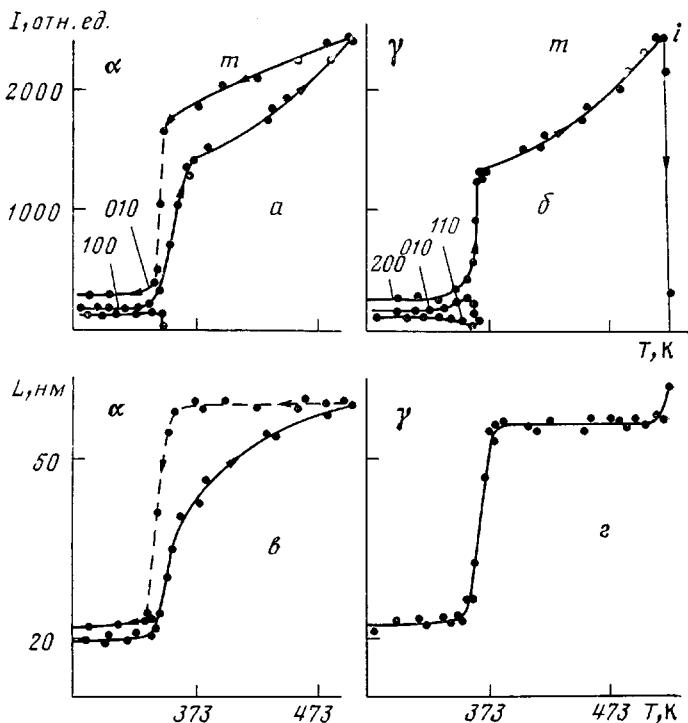


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности I основных рефлексов (a, b) и попечных размеров кристаллитов L (c, d) для различных структурных форм ПФ: a, c — волокно, b, d — экструдат

Приставка «псевдо» в данном случае означает отсутствие дальнего позиционного порядка вдоль оси макромолекул, с одной стороны, и наличие ближней упорядоченности вдоль одного из направлений базисной плоскости — с другой.

Характерна также следующая деталь — обратимое изменение попечных размеров кристаллитов ПФ при переходе кристалл — мезофаза (рис. 5). Размеры упорядоченных областей мезофазы в 3—5 раз превы-

шают соответствующие величины в кристаллическом состоянии. При охлаждении большие упорядоченные образования быстро распадаются на мелкие кристаллиты, вероятно, по механизму случайного зародышеобразования. Причина столь значительного увеличения этих областей в направлении, перпендикулярном оси цепей, при переходе в мезофазу остается не до конца ясной.

Строго говоря, структура мезофазы ПФ характеризуется слоевой упаковкой макромолекул с одномерным трансляционным дальним порядком вдоль одного из направлений базисной плоскости, схематическое изображение которой дано на рис. 6. Конформационно-разупорядоченные на сегментальном уровне цепи сохраняют общую направленность вдоль оси ориентации, т. е. имеют высокий ориентационный параметр порядка, и располагаются таким образом, чтобы в плоскости слоя оказались как ости макромолекул, так и группы бокового обрамления. В пределах слоя реализуется лишь ближний порядок, как вдоль оси цепей, так и в перпендикулярном ему направлению. Наряду с этим межслоевая упаковка характеризуется хорошо выраженной дальней упорядоченностью.

Таким образом, особенности структуры мезофазы ПФ сводятся к следующему.

1. Мезофаза ПФ обладает ярко выраженной дальней одномерной упорядоченностью мономолекулярных слоев, в пределах которых как вдоль цепи, так и в перпендикулярном направлении реализуется ближний порядок жидкостного типа. Подобный тип упаковки возможен при наличии лишь частичной ротационной подвижности сегментов относительно оси цепи.

2. Вдоль оси макромолекулы ПФ наблюдается потеря ориентационного порядка на уровне сегментов цепей при сохранении одноосной макроориентации макромолекул.

3. Если принять жесткость цепей в качестве необходимого условия [1] возникновения упорядоченности в полимерной системе выше точки плавления, необходимо сделать вывод об индуцированном возрастании жесткости макромолекул ПФ при переходе в мезофазу.

Возможной причиной подобного увеличения жесткости является резкая разница взаимодействий между неорганическими оствами и регулярно чередующимися боковыми группами с тремя электроотрицательными атомами фтора на концах. Не исключено, что подобный контраст, независимо от природы сил взаимодействия, является общей причиной возникновения мезофаз такого типа, характерного для полифосфатов и полиорганосилоксанов. Подтверждением сказанному могут служить следующие примеры. У полифосфатов, содержащих боковые аллоксигруппы разной длины в ряде случаев мезофаза не обнаружена [21]. ПЭ, органический гибкоцепной полимер, не образует мезофазу самопроизвольно при нагревании. Для этого необходимо наличие механического поля, удерживающего цепи в развернутом состоянии выше точки плавления [22, 23]. Однако в ПТФЭ, в котором в отличие от ПЭ вместо атомов водорода атомы углерода обрамлены фтором, обнаружено термодинамически стабильное существование мезоморфного состояния типа кондис-кристалл в диапазоне температур 303–600 К [24].

Переход ориентированного ПФ из состояния мезофазы в изотропный расплав происходит при 523 К очень резко. Даже при шаге нагревания 0,5 К существование мезофазы и расплава зафиксировать не удается. Дифрактограмма выше 523 К (рис. 2, кривая 4) характеризуется наличием двух диффузных максимумов, положение которых равно 7,75 и 19,7° соответственно. В момент изотропизации происходит скачкообразное изменение положений экваториальных (рис. 4) и меридиональных диффузных рефлексов. Скачок удельного объема при переходе мезофазы в изотропный расплав примерно такой же, что и при переходе кристалла в мезофазу, и составляет величину порядка 6 %.

Изотропизация ориентированного материала связана с конформационным сворачиванием цепей и с образованием жидкостного порядка в системе, на что указывает аморфный характер пиков рассеяния на дифрак-

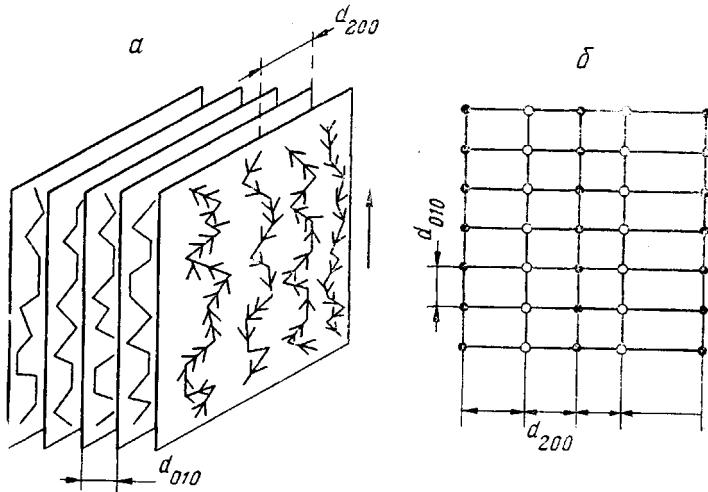


Рис. 6. Схематическое изображение слоевой структуры мезофазы ПФ:
а – в проекции на базисную плоскость (ось цепей перпендикулярна
плоскости рисунка), б – в изометрической проекции

тограмме расплава. Естественно предположить, что в этом состоянии реализуется полная ротационная разупорядоченность, что должно соответствовать в среднем псевдогексагональной упаковке на уровне двух-трех координационных слоев. Расчет, однако, показывает, что несоответствие величин плотности слишком велико. Поэтому, как и ранее, приходится допустить, что полная ротационная свобода отсутствует и в этом состоянии. Аналогичное предположение для полидиэтилспироксана высказано в работе [20].

Таким образом, установлено, что структура ПФ в кристаллическом состоянии в зависимости от предыстории приготовления образца характеризуется двумя типами упаковки: метастабильной α -орторомбической и равновесной γ -орторомбической модификациями. Строение ПФ в мезоморфном состоянии отличается от типичной для кондис-кристаллов псевдогексагональной структуры и обладает одномерной (трансляционной) слоевой упаковкой макромолекул, в которой в направлении оси цепей реализуется конформационный беспорядок, а в базисной плоскости вдоль одного из направлений имеет место дальняя упорядоченность, вдоль другого – ближний порядок. Своеобразие строения мезофазы ПФ обуславливает способность полимерного материала в мезоморфном состоянии течь подобно жидкости. Специфика механизма течения определяет необычную фибрillярную морфологию полимерного материала. Структура изотропного расплава ПФ сохраняет основные черты строения мезофазы, отличаясь свернутой конформацией макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 1.
2. Wunderlich B., Möller M., Grebowicz J., Baur H. // Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals. Report on Mesophases. USA, 1987.
3. Wunderlich B., Grebowicz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 2.
4. Schneider N. S., Desper G. R., Beres J. J. // Liquid Crystalline Order in Polymer. N. Y., 1978.
5. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносянц И. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 87.
6. Allen G., Levis C. J., Todd S. M. // Polymer. 1970. V. 11. № 1. P. 44.
7. Russel T. P., Anderson D. P., Stein R. S., Desper G. R., Beres J. J., Schneider N. S. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1795.
8. Masuko T., Simeone R. L., Magill J. H., Plazek D. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2857.
9. Kojima M., Magill F. H. // Polymer. 1985. V. 26. № 13. P. 1971.

10. Kojima M., Magill F. H. // Makromolek. Chem. 1985. V. 186. № 3. S. 649.
11. Magill J. H., Petermann J., Rieck U. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 7. P. 570.
12. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовин Н. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак Б. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
13. Тур Д. Р., Миноянц И. И., Лепедина О. Л., Ларина Н. И., Коршак Б. В. // Acta Polymérica. 1985. V. 33. № 10. Р. 599.
14. Тур Д. Р., Коршак Б. В., Виноградова С. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
15. Конюх И. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А. // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
16. Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 484.
17. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 17. С. 1681.
18. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.
19. Plate N. A., Kulichikhin V. G., Antipov E. M., Tur D. R. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. № 6. S. 1447.
20. Tsvankin D. Ya., Parkov V. S., Shukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 1043.
21. Сокольская Н. Б., Фрейдзон Я. С., Кочервинский В. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 300.
22. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk I. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 3. P. 131.
23. Lemstra P. J., Aerle N. A. J. M., Vastiaansen C. W. M. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 8598.
24. Ширине Н. Г. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986. 197 с.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
23.05.88

**Ye. M. Antipov, V. G. Kulichikhin, Ye. K. Borisenkova,
D. R. Tur, N. A. Plate**

**STRUCTURE OF ORIENTED
POLY-*bis*-TRIFLUOROETHOXYPHOSPHAZENE
AT VARIOUS TEMPERATURES**

Summary

Structural transformations during phase transitions of uniaxially oriented poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene films and extrudates have been studied by X-ray analysis method. The change of the structural parameters in the course of the transition of two possible crystalline modifications into the mesophase and further – into the isotropic melt was observed. The model of the polymer structure in the mesomorphic state was proposed based on the assumption about the realization of the layered packing close to one of the crystalline ones, but having different character of ordering along each of the three dimensions.