

УДК 541.64:539.2:547.241

© 1990 Е. М. Антипов, В. Г. Куличихин, Е. К. Борисенкова,
В. В. Баранчева, Д. Р. Тур, Н. А. Платэ

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЭКСТРУДАТОВ ПОЛИ-*бис*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и реологии при сдвиговом и продольном течении исследованы особенности структуры мезофазы экструдатов поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена. Показано, что в области 453–493 К существенно изменяются реологические свойства и ряд структурных характеристик мезофазного расплава полимера, что сопровождается тепловым эффектом. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что в этой области температур происходит конформационное превращение макромолекул полимера, находящегося в мезоморфном состоянии с образованием структуры, являющейся промежуточной между одномерной слоевой и двумерной псевдогексагональной.

Ранее показано [1], что при капиллярном течении поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена¹ (ПФ), находящегося в мезофазном состоянии, образуются самоармированные экструдаты с высокой степенью молекулярной ориентации. Под термином «самоармированные» имеется в виду формирование полифибрillярной системы, в связи с чем морфологически такие экструдаты напоминают армированные композиционные материалы. Условия получения самоармированных экструдатов существенно зависят от реологической обработки мезофазы ПФ, структура которой до настоящего времени принималась неизменной во всем температурном интервале ее существования (~353–525 К) [2]. Однако специфика кривых течений ПФ, снятых при разных температурах, а также некоторые косвенные данные по фибрillизации экструдатов привели к необходимости постановки настоящей работы, посвященной детальному исследованию структуры и свойств ПФ в различных температурных интервалах существования мезофазы.

ПФ, с которым проводили основную часть исследований, синтезировали по методу, описанному в работе [3], $\bar{M}_w = 2,0 \cdot 10^7$ [4], узкое ММР (отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n не превышало 1,4) [5]. Образцы в виде пластин получали из раствора в этилацетате методом испарения растворителя. Экструдаты для термодинамических и рентгенографических исследований формировали с помощью микровискозиметра MB-2 [6] в условиях обдува рабочего узла инертным газом.

Для съемки фоторентгенограмм использовали установку ИРИС-3.0 ($\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы получали на приборе ДРОН-3.0 ($\text{Cu}K\alpha$, фокусирующий кристалл-монохроматор на первичном пучке). Температурные исследования проводили с использованием термоприставки [7] с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ К. Малоугловые кривые рентгеновского рассеяния снимали на установке КРМ-1 ($\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр) с щелевой коллимацией (разрешение ~ 100 нм).

Термограммы снимали на дифференциальном сканирующем калориметре «Perkin – Elmer DSC-7» со скоростью нагревания 20 К/мин. Реологические характеристики в режиме стационарного сдвига в интервале 393–535 К измеряли с помощью вискозиметра постоянных давлений [8]; динамические модули – на механическом спектрометре ДХП-1 [9] при частоте колебаний 0,1 Гц и амплитуде 0,6%. В последнем случае исследовали влияние отжига при 293–500 К на вязкоупругие характеристики, измеренные при 293 К. Поведение экструдатов, сформованных из изотропных расплавов, в процессе растяжения изучали с использованием вискозиметра растяжения, работающего в режиме постоянной скорости деформации [10] при 473–503 К.

¹ Структурная формула $[-P(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2=\text{N}-]_n$.

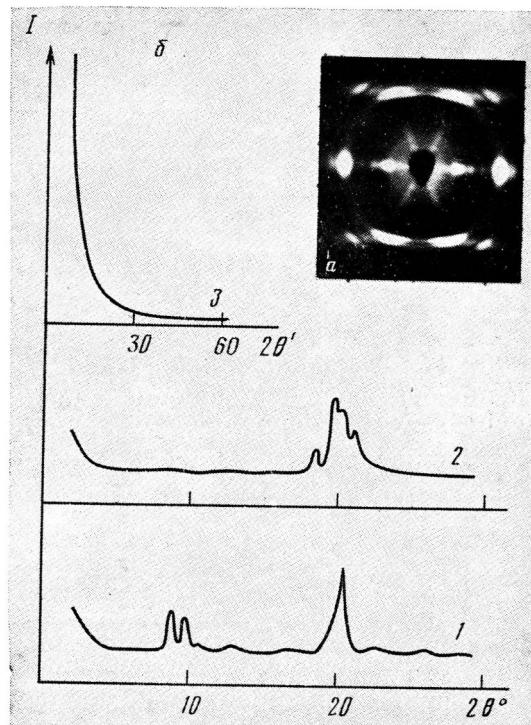


Рис. 1. Фоторентгенограмма (а), экваториальная (1) и меридиональная (2) дифрактограммы в больших и малых (β) углах дифракции (б) кристаллических экструдатов ПФ при 293 К

На рис. 1 представлены рентгенограммы экструдатов ПФ в больших и малых углах. Экваториальная и меридиональная дифрактограммы в больших углах подтверждают положение о высокой молекулярной ориентации в фибрillизованных экструдатах. Структура такой системы характеризуется γ -орторомбической упаковкой, в то время как для выделенных из раствора пластин структура α -орторомбическая [11–14]. Отсутствие дискретного максимума в малых и аморфного рассеяния в больших углах дифракции, по-видимому, указывает на небольшое количество аморфной фазы, следствием чего может быть отсутствие большого периода.

Как правило, периферийные участки экструдата ориентированы лучше, чем сердцевина. Это наблюдение соответствует ранее высказанным соображениям [13] о лучшей фибрillизуемости поверхностных слоев экструдатов. Поэтому структурные эксперименты выполняли на препаратах, полученных из «оболочки» экструдатов. Речь идет о температурных зависимостях ряда параметров структуры, изменение которых наиболее ожидаемо в областях фазовых и релаксационных переходов, идентифицируемых методами ДСК и реологии.

Термограмма ориентированного экструдата ПФ приведена на рис. 2. Эндо-эффекты при 365 и 525 К связаны с переходом γ -орторомбической модификации ПФ в мезофазу и плавлением мезофазы соответственно. Соотношение теплот этих переходов порядка 8–10, что соответствует литературным данным [2]. Обращает на себя внимание наличие на термограмме небольшого пика при 345 К и слабого размытого максимума в области 453–525 К. Что касается пика при 345 К, то его можно отнести к плавлению неравновесной α -орторомбической решетки, которая, по-видимому, частично образуется при закалке ПФ и существует с равновесной γ -фазой. Природу широкого максимума в преддверии изотропизации следует обсудить подробнее.

Тепловой эффект этого перехода невелик (3–4 кДж/кг), хотя по порядку величины он соответствует энталпии изотропизации ПФ. Естественно ожидать изменения характера зависимостей структурных параметров от

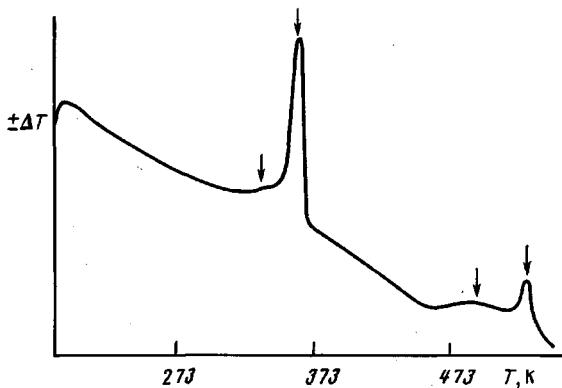


Рис. 2

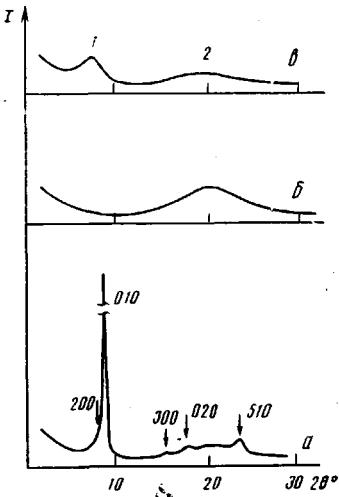


Рис. 3

Рис. 2. Термограмма экструдата ПФ. Пояснения в тексте

Рис. 3. Экваториальная (а) и меридиональная (б) дифрактограммы в больших углах дифракции мезофазы экструдатов ПФ при 400 К, а также картина рассеяния изотропного расплава (в) при 525 К. Пояснения в тексте

температуры. На рис. 3 представлены экваториальная и меридиональная дифрактограммы мезофазы экструдата ПФ. Характер картин рассеяния сохраняется во всем диапазоне существования мезофазы. Следует отметить наличие двух основных областей дифракционных углов. Диапазон 20°~7°–10° соответствует межмолекулярной интерференции (область 1). Интенсивный пик и диффузный максимум в этой области отвечают, согласно работам [11–14], различным уровням упорядоченности в двух взаимно перпендикулярных направлениях базисной плоскости. Аморфное гало в интервале дифракционных углов 15°–25° (область 2) в основном ответственно за внутримолекулярное рассеяние и рассеяние на боковом обрамлении.

Как видно из рис. 4, положение основного пика мезофазы во всем диапазоне ее существования монотонно убывает, что соответствует обычному расширению решетки при нагревании. Зависимость диффузного пика в первой области дифракционных углов претерпевает небольшой излом. Согласно работам [11–14], данная периодичность отвечает рассеянию остатков цепей, упакованных в пределах мономолекулярных слоев с близким характером порядка. Поскольку при ~453 К коэффициент термического расширения скачком уменьшился, что отразилось на температурной зависимости в виде небольшого изменения угла наклона прямой, следует предположить, что характер упаковки в пределах слоя несколько изменился.

Эффект выражен еще более ярко на зависимостях положений экваториального и меридионального аморфного гало от температуры. Поскольку рассеяние в этом диапазоне дифракционных углов соответствует прежде всего внутримолекулярной интерференции и рассеянию на боковом обрамлении, естественно предположить, что в данной области температур происходит конформационное превращение макромолекул ПФ.

Известно, что конформация макромолекул ПФ в кристалле соответствует плоской *цис-транс* с периодом идентичности 0,486 нм [2]. Такая же конформация в среднем сохраняется при переходе в мезоморфное состояние, хотя при этом наблюдается значительное конформационное разупорядочение в системе (вместо четких дискретных максимумов на первой слоевой линии присутствует лишь диффузное рассеяние) [2]. По-видимому, следует предположить, что нарушенные молекулярные конформации, возникающие при 365 К, при более высоких температурах (~453 К) пере-

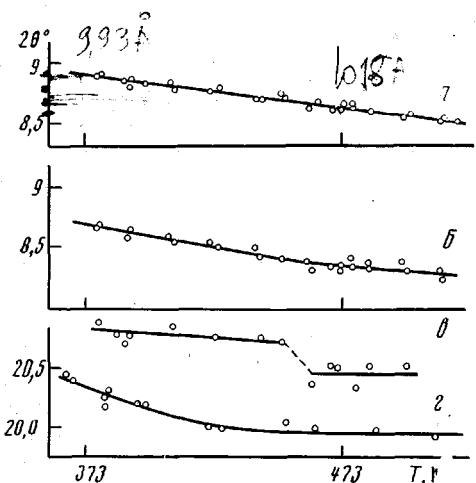


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости положений рефлексов мезофазы экструдатов ПФ от температуры: а – основной экваториальный рефлекс, б – диффузный экваториальный максимум, в – экваториальное аморфное гало, г – меридиональное аморфное гало

Рис. 5. Температурные зависимости напряжения сдвига при $\dot{\gamma}=0,1 \text{ с}^{-1}$ (1) и растягивающих напряжений при $\epsilon=0,2$ (2)

Рис. 6. Зависимость динамического модуля упругости от температуры отжига экструдатов ПФ

ходят в некоторую новую форму. Вследствие этого упаковка системы в интервале 453–525 К становится промежуточной между одномерной² слоевой и двумерной² псевдогексагональной [11–14]. Однако процесс перехода во вторую модификацию не успевает завершиться, поскольку раньше наступает изотропизация полимера, сопровождающаяся конформационным сворачиванием цепей, о чем свидетельствует потеря преимущественной ориентации макромолекул.

Интересно было проанализировать изменение макросвойств ПФ в указанном температурном интервале. В качестве таких свойств были выбраны реологические, в частности вязкость при стационарном сдвиговом течении, динамический модуль упругости и вязкость при растяжении. На рис. 5 представлены зависимости логарифма вязкости, определенной при скорости сдвига 1 с^{-1} (полные кривые течения ПФ при различных температурах см. в работах [13, 15]), а также продольного напряжения σ при общей деформации растяжения 0,2. Из этих данных видно, что при $T \sim 493 \text{ K}$ происходит резкое изменение наклона зависимостей, которое не может быть связано с деструкцией ПФ, поскольку, во-первых, она не носит порогового характера, во-вторых, на свежих и отработанных образцах наблюдаются изломы при 493 К, хотя абсолютные значения реологических характеристик могут быть различными. Похоже, что эти изломы связаны с отмеченным выше конформационным переходом.

Если это так, то можно заключить, что частичное образование псевдогексагональной упаковки способствует повышению молекулярной подвижности и, как следствие, приводит к понижению сопротивления течению. В этой связи остается открытым вопрос о роли различных молекулярных конформаций в процессе кристаллизации ПФ. Для его решения был проведен эксперимент по анализу динамических характеристик ПФ при различных температурах.

Ранее было показано [13, 15], что в области перехода в мезофазу текущий модуль упругости G' неодинаков в циклах нагревания и охлаждения, причем при охлаждении он всегда выше, чем при нагревании. Это

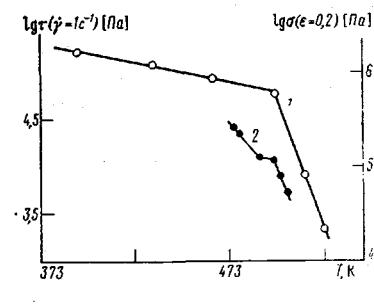


Рис. 5

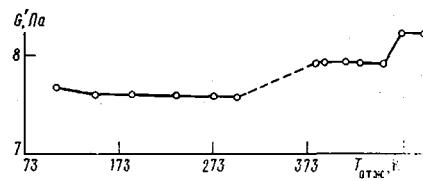


Рис. 6

² Речь идет о трансляционном порядке в базисной плоскости.

явление связали с повышением степени кристалличности системы по мере «углубления» в температурную область мезофазы [16]. Проведенный эксперимент направлен на определение пороговой температуры (если она существует), начиная с которой существенно изменяются механические свойства кристаллического ПФ. Для этой цели при 293 К измеряли G' исходной пластины, затем ее отжигали в течение 30 мин при $T \sim 373$ К и после охлаждения снова измеряли G' . Соответствующие результаты показаны на рис. 6. При 293 К в α -модификации ПФ $G' \sim 3,65 \cdot 10^7$ Па. Прогревание выше точки перехода в мезофазу, но ниже 473 К, вызывает повышение модуля, измеренного при 293 К, до $8,25 \cdot 10^7$ Па. Это значение отвечает уже γ -орторомбической модификации структуры. Удивительно, что прогревание до 473–493 К (при более высоких температурах не удалось сохранить первоначальную форму пластин) приводит к более высоким величинам модуля ($2,35 \cdot 10^8$ Па). Полимер при этом остается в γ -орторомбической модификации, так что рост G' в данном случае, по-видимому, следует связать с увеличением степени кристалличности ПФ, интенсивно растущей после отжига при $T \sim 473$ К. Такое объяснение не противоречит обнаруженному конформационному переходу, повышающему подвижность и облегчающему структурообразование при охлаждении.

В заключение следует подчеркнуть, что структурные превращения, подобные описанным для экструдатов ПФ, свойственны всем одноосно-ориентированным образцам этого полимера, в частности волокнам, получаемым из раствора [12]. Просто в данном случае эти эффекты наиболее ярко выражены, поскольку мы имеем дело с предельно ориентированным материалом. Характер обнаруженных превращений, на наш взгляд можно считать универсальным для класса полифосфатов и для других полимеров, обладающих одномерным слоевым типом структуры мезофазы, например для полиорганосилоксанов.

Авторы выражают благодарность С. А. Белоусову за получение термограмм экструдатов ПФ и В. Е. Древалю за полезные дискуссии при обсуждении текста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 486.
2. Schneider N. S., Desper C. R., Beres J. J. // Liquid Crystalline Order in Polymers. № 4. 1978. Р. 229.
3. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносянц И. И., Лепедина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
4. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубовицкий В. И. // Поликонденсационные процессы-85. София, 1986. С. 152.
5. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
6. Конюх И. В., Забугина М. П., Виноградов Г. В. // Завод. лаб. 1965. Т. 1. С. 123.
7. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Марков Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. Т. 2. С. 1958.
8. Виноградов Г. В., Прозоровская Н. В. // Пласт. массы. 1964. № 5. С. 5.
9. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. № 11. С. 1402.
10. Радушевич Б. В., Фихман В. Д., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 24.
11. Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С.
12. Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Голова Л. К., Кручинин Н. И., Тур Д. Р., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 32. № 1.
13. Платэ Н. А., Куличихин В. Г., Антипов Е. М., Тур Д. Р. // Makromolek. Chem. 1988. В. 189. № 6. С. 1447.
14. Антипов Е. М., Купцов С. А., Куличихин В. Г., Тур Д. Р., Платэ Н. А. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 69.
15. Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Баранчевева В. В., Константинов И. И., Антипов Е. М., Древаль В. Е., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1636.
16. Литвинов В. М., Папков В. С., Тур Д. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 289.

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

**FEATURES OF THE STRUCTURE
OF POLY-*bis*-TRIFLUOROETHOXYPHOSPHAZENE EXTRUDATES**

S u m m a r y

Features of the structure of the mesophase of poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene extrudates have been studied by X-ray analysis, DSC and rheology under shear and longitudinal flow methods. For the 453-493 K range the essential change of rheological properties and some structural characteristics of the mesophase melt of a polymer accompanied by the heat effect was shown. The conformational transformation of macromolecules of a polymer being in the mesomorphic state proceeding with formation of a structure intermediate between the unidimensional layer one and two-dimensional pseudohexagonal one was assumed.