

© 1990 г. М. М. Иовлева, Н. А. Иванова, С. И. Бандурян,
Г. А. Михелева, Л. К. Голова, Д. Р. Тур

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК ПОЛИ-*bis*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

Электронно-микроскопическое изучение ультратонких пленок поли-*bis*-трифторэтоксифосфазена показывает, что при изменении природы осадителя (гептана на диоксан, ДМСО или перхлорэтилен) происходит радикальное изменение морфологии. При этом наблюдается тип морфологии, идентичный описанному в литературе и возникающему при температуре выше температуры термотропного перехода T_1 . Полученные данные свидетельствуют о способности некоторых осадителей оказывать пластифицирующее действие на полимер в процессе осаждения, снижая T_1 и обеспечивая мезоморфный переход при более низкой температуре, чем T_1 .

Результаты исследований последних лет поликаксифосфазенов, в том числе поли-*bis*-трифторэтоксифосфазена (ПОФ), показывают, что эти полимеры обладают целым рядом интересных свойств, среди которых прежде всего привлекает внимание их способность переходить в мезоморфное состояние [1]. Мезоморфная структура полимеров подобно ЖК-структуре может рассматриваться как предпосылка для создания высокоупорядоченных ориентированных структур. В этой связи изучение структуры ПОФ представляется особенно полезным как с научной, так и с практической точки зрения. Опубликованные к настоящему времени данные по названному вопросу, и особенно по морфологии структуры, очень немногочисленны. В то же время данных уже достаточно, чтобы считать, что структура ПОФ имеет немало своеобразия, и на этом следует кратко остановиться.

В работе [2] показано, что морфология пленок ПОФ, получаемых из растворов, практически не изменяется при изменении растворителя (ацетон, циклогексанон, ТГФ), но она существенно зависит от температуры самого раствора и жидкости, на поверхности которой получают ультратонкие пленки для электронно-микроскопического изучения. В частности, только при температуре $>75^\circ$, т. е. выше T_1 – температуры термотропного перехода ПОФ, образуется морфология, которая идентифицируется как палочкообразные кристаллиты. Исследуя процесс ориентирования структуры ПОФ, авторы цитируемой работы показали, что, хотя вытягивание пленок можно провести и ниже, и выше T_1 , менее дефектной получается ориентированная структура при $>T_1$.

Исходя из этих результатов, можно предположить, что на морфологию структуры ПОФ могут влиять и многие другие факторы. В настоящей работе изучена морфология структуры ПОФ в зависимости от природы осадителя при осаждении полимера из раствора.

Объектом исследования служили образцы ПОФ с $M \sim 1,6 \cdot 10^7$, в том числе модифицированные 0,5 (ПОФ-1) и 1% (ПОФ-2) додекафтогептоксидными группами в качестве заместителей у атомов фосфора. Использовали разбавленные (0,1 и 0,5 вес.%) и концентрированные (5 вес.%) растворы ПОФ в этилацетате. В качестве осадителей применяли смеси этилацетата (35 об.%) с четыреххлористым углеродом (65 об.%), *n*-гептан, диоксан, ДМСО и перхлорэтилен. Из разбавленных растворов получали ультратонкие пленки растеканием раствора на поверхности воды или осадителя при комнатной температуре, из концентрированных – приготавливали пленки путем нанесения капли раствора на поверхность стекла с последующим превращением этой капли в тонкий слой с помощью второго стекла, сдвигаемого относительно первого, и затем каждое из стекол погружали в осадитель. Образовавшуюся пленку помещали на опорную сетку и изучали в электронном микроскопе JEM 1200EX.

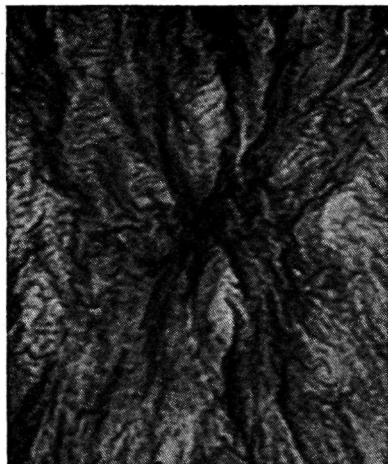


Рис. 1

Рис. 1. Сферолитная морфология пленки, полученной из 5%-ного раствора ПОФ в этилацетате. Осадитель гептан. $\times 20\,000$

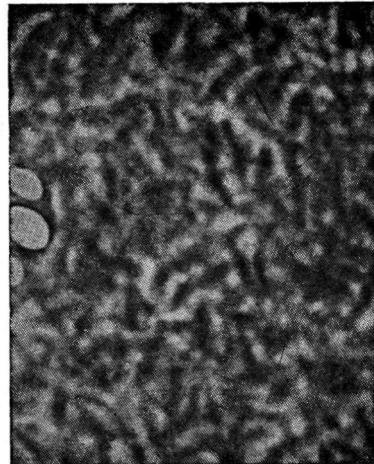


Рис. 2

Рис. 2. Палочкообразная морфология пленки, полученной из 5%-ного раствора ПОФ в этилацетате. Осадитель диоксан. $\times 45\,000$

Электронно-микроскопическое изучение ультратонких пленок ПОФ, приготовленных на поверхности воды, а также пленок, снятых со стекол, когда осадителем служила смесь этилацетата с CCl_4 или гептан, показало, что эти пленки имеют сферолитную морфологию (рис. 1). Сферолиты могут иметь различные размеры и степень развития, но явление образования сферолитной морфологии у полимера ПОФ, как это было отмечено ранее при использовании других растворителей [2], констатируется очень отчетливо. Пленки из ПОФ-1 и ПОФ-2, приготовленные в описанных условиях, обладают менее отчетливо выраженной сферолитной морфологией, что, по-видимому, обусловлено более низкой способностью этих полимеров кристаллизоваться из-за стерических причин.

Радикальные изменения морфологии структуры всех ПОФ наблюдаются при использовании в качестве осадителей диоксана, ДМСО и перхлорэтилена. Осаждение ПОФ, ПОФ-1 и ПОФ-2 из 5%-ных растворов перечисленными осадителями приводит при обычной комнатной температуре к образованию палочкообразных кристаллитов (рис. 2). По-видимому, при осаждении указанными жидкостями создаются условия, адекватные условиям, реализующимся при достижении температуры термотропного перехода T_1 , о котором упоминалось в связи с результатами работы [2]. Адекватность может обеспечиваться, если при осаждении смесь растворителя с осадителем способна пластифицировать полимер и снижать благодаря этому его температуру T_1 , лишь выше которой в работе [2] отмечали образование палочкообразных кристаллитов. Такому пластифицирующему эффекту способствуют, вероятно, хорошая совместимость растворителя и осадителя, а также не очень высокая скорость осаждения, зависящая не только от скоростей взаимной диффузии растворителя и осадителя, но и от скорости удаления жидкости из формирующейся пленки путем испарения. На скорость испарения жидкости из пленки должны влиять как температуры кипения растворителя и осадителя, так и их сродство к самому полимеру. Приводя эти соображения, уместно заметить, что этилацетат смешивается с исследованными осадителями при комнатной температуре во всем интервале концентраций, а осадители (диоксан, ДМСО и перхлорэтилен) имеют достаточ-

но высокие температуры кипения, поэтому скорости их испарения из образующейся при осаждении пленки, по-видимому, не высоки.

Обсуждая вопрос об образовании палочкообразной морфологии, следует сказать о том, что при осаждении ПОФ из ацетоновых растворов исследованными осадителями при комнатной температуре можно также заметить определенную тенденцию к образованию палочкообразных кристаллитов, в то же время осаждение водой в аналогичных условиях приводит к получению пленки без четко выраженной морфологии. Только отжиг такой пленки при $>T$, несколько изменяет картину: появляются уплотненные образования в виде мелких штрихов, а электронная дифракция свидетельствует о том, что во время отжига происходила кристаллизация. Упоминая об электронной дифракции, необходимо отметить, что ее изучение в случае ПОФ, как, впрочем, и изучение морфологии электронно-микроскопическим методом, вызывает серьезные затруднения из-за недостаточной устойчивости пленок под электронным пучком.

Обнаруженный эффект образования при комнатной температуре в условиях осаждения исследованных ПОФ палочкообразной морфологии может заметно расширить практические возможности регулирования структуры и соответственно достижения заданных свойств некоторых изделий на них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнейдер Н. С., Деспер К. Р., Бирс Дж. Дж. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Цветкова В. Н. М., 1981. С. 314.
2. Magill J. H., Petermann J., Riek U. // Colloid Polymer Sci. 1986. V. 264. № 7. P. 570.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
23.10.89

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР