

© 1990 г. Л. К. Голова, Г. Я. Рудинская, С. А. Купцов,
Н. В. Васильева, А. Т. Калашник, Е. М. Антипов,
Д. Р. Тур, С. П. Папков

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ
ПОЛИ-бис-(ТРИФТОРЭТОКСИ)ФОСФАЗЕН — РАСТВОРИТЕЛЬ**

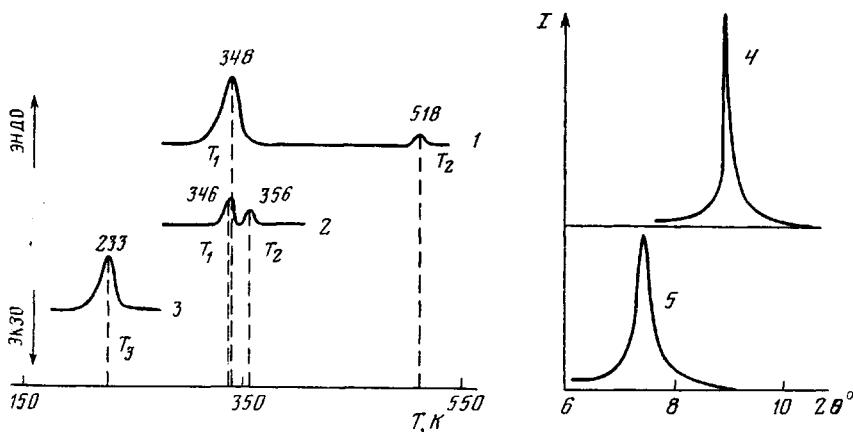
Исследование фазовых переходов в системе поли-бис-(трифторэтоокси)фосфазен — растворитель в широком интервале температур от 203 до 433 К и концентраций полифосфазена от 25 до 100% методами ДСК и рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции позволило выявить особенности изменения температур фазовых переходов T_2 (мезофаза — изотропная фаза) и T_1 (кристалл — мезофаза) в системе, а также обнаружить новые переходы в области низких температур.

Поли-бис-(трифторэтоокси)фосфазен (**ПФ**) является гибкоцепным полимером, легко кристаллизующимся с образованием двух кристаллических модификаций, которые при нагревании претерпевают фазовые переходы первого рода: при T_1 — плавление и переход в мезофазу, а при T_2 — переход мезофаза — изотропный расплав (рисунок, кривая 1). Структура мезофазы ПФ типа кондис-кристалл характеризуется слоевой упаковкой параллельно расположенных, конформационно разупорядоченных макромолекул с хорошей периодичностью между слоями [1, 2]. Влияние растворителя на фазовые переходы в ПФ не изучено, а между тем знание этих процессов позволит получить полное представление о фазовом состоянии системы ПФ — растворитель в целом, а также может дать дополнительную информацию о характере упорядочения в гибкоцепных полимерах, не содержащих мезогенных групп.

Изучены фазовые и структурные превращения в ПФ в присутствии различных растворителей с помощью метода ДСК и рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции.

Введение в ПФ диметилсульфоксида приводит к резкому снижению температуры фазового перехода T_2 из мезоморфного состояния в изотропное (рисунок, кривая 2), а при концентрации ДМСО, равной 5%, мезофаза полностью исчезает, и температуры фазовых переходов T_2 (мезофаза — изотропная фаза) и T_1 (кристалл — мезофаза) сливаются. При дальнейшем увеличении содержания ДМСО в ПФ до 25% наблюдается только изменение температуры фазового перехода T_1 , которое имеет характер, обычный для кристаллических полимеров при введении в них растворителя. Столь резкое падение температуры фазового перехода T_2 в ПФ в присутствии растворителя, характерное лишь для низкомолекулярных ЖК-систем, подтверждает структурные особенности мезофазы гибкоцепных полимеров.

Использование в качестве растворителя ПФ этилацетата (**ЭА**) позволило расширить температурную область исследования растворов ПФ в сторону низких температур. При изучении растворов ПФ в ЭА в широком интервале температур от 200 до 343 К и концентраций ПФ от 25 до 100% наряду с установлением полной картины изменения перехода T_1 во всем концентрационно-температурном интервале его существования обнаружены новые, четкие эндотермические пики с максимумами при 233 и 250 К, отнесение которых к определенному типу фазовых переходов затруднительно без дополнительных исследований. Дифрактограммы ниже температур этих фазовых переходов свидетельствуют о явном упорядочении растворов, возрастающем с понижением температур переходов. Так, на дифрактограммах образцов ниже температуры перехода $T_s=233$ К (рисунок, кривая 3) обнаруживается резкий рефлекс в области $2\theta=7,5^\circ$,



ДСК – термограммы (1–3) и дифрактограммы (4, 5) ПФ и системы ПФ – растворитель: 1 – исходный ПФ; 2 – ПФ, содержащий 2% ДМСО; 3 – ПФ, содержащий от 48 до 75% ЭА; 4 – термотропная мезофаза ПФ при 420 К; 5 – ПФ, содержащий 50% ЭА при 223 К

качественно аналогичный рефлексу термотропной мезофазы ПФ, но, как видно из рисунка (кривые 4, 5), отличающийся большей полушириной и смещенный в малые углы. При увеличении температуры рефлекс исчезает и реализуется картина диффузного рассеяния, типичная для изотропного раствора.

Фазовые превращения в системе ПФ – растворитель и структурные особенности выявленных низкотемпературных фаз находятся в стадии изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
2. Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kulichikhin V. G., Tur D. R., Plate N. A. // Macromolek. Chem. Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 69.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
22.11.89

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

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