

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. Л. К. Голова, Г. Я. Рудинская, С. А. Купцов,
 О. Е. Бородина, Н. В. Васильева, А. Т. Калашник,
 Д. Р. Тур, С. П. Папков

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ
 ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕН — РАСТВОРИТЕЛЬ**

Методами ДСК, рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции и поляризационной микроскопии исследованы фазовые и структурные превращения в системах поли-бис-трифторэтоксифосфазен (ПФ) — этилацетат (ДМСО) и поли-бис-трифторэтоксифосфазен — ацетон (ДМСО) в интервале температур от 163 до 533 К и концентраций от 0,1 до 100%. Показано, что растворы ПФ во всем концентрационном интервале их существования вне зависимости от природы растворителя изотропны. При охлаждении исследуемые растворы кристаллизуются с образованием кристаллосольватных фаз, количество, области существования и характер плавления которых определяются природой растворителя. На основании полученных данных построены полные фазовые диаграммы исследуемых систем.

Поли-бис-трифторэтоксифосфазен (ПФ) — гибкоцепной полимер элементоорганической природы — характеризуется широким спектром лабильных структурных модификаций, претерпевающих взаимные превращения в зависимости от условий формирования структуры [1—3]. Если в аспекте установления структурных особенностей кристаллических модификаций и строения термотропной мезофазы сложились определенные представления [4, 5], то вопрос о возможности реализации упорядоченности гибкоцепных макромолекул ПФ в растворах остается открытым. Единственная краткая информация о существовании мезофазы в 40%-ных растворах ПФ в ТГФ содержится в обзоре Ахарони [6]. Более того, совершенно не изучено влияние растворителя на фазовые переходы в ПФ, а между тем знание этих зависимостей чрезвычайно важно как в научном плане, так и для переработки этих полимеров.

ПФ легко кристаллизуется из растворов с образованием α -орторомбической фазы, имеющей при последующем нагревании при $T_1 = 347$ —349 К фазовый переход первого рода в мезофазу, которая существует вплоть до второго фазового перехода мезофаза — изотропный расплав при $T_2 = 521$ —526 К. При охлаждении мезофаза и изотропный расплав кристаллизуются с образованием γ -орторомбической модификации с $T = 360$ —363 К.

Ранее проведенные нами исследования [7] позволили установить изменение температур фазовых переходов T_1 и T_2 в ПФ при добавлении ДМСО,

а также выявить новую низкотемпературную фазу в системе ПФ — этилацетат (ЭА), однако природа и температурно-концентрационная область существования этой фазы не были установлены [7]. В настоящей работе предпринята попытка более детального изучения фазовых превращений в системах ПФ — ЭА (ДМСО) и ПФ — ацетон (ДМСО), содержащих от 0,1 до 100% ПФ в диапазоне температур от 163 до 533 К методами сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии.

ПФ, используемый для исследований, получали конденсацией полидихлорфосфазена с 2,2,2-трифториэтилатом натрия в смеси толуола с ТГФ при комнатной температуре по методике [8]. Содержание незамещенного хлора в исследованных образцах ПФ менее 0,01 мас.%, $[\eta] = 3,5$ д/г в ТГФ, а молекулярная масса, оцененная по величине характеристической вязкости раствора ПФ в ТГФ, равна $19,1 \cdot 10^6$. Растворы, содержащие до 40% ПФ в ацетоне (АЦ) и ЭА, получали непосредственным растворением, а растворы с концентрацией от 40 до 99% — набуханием в парах исследуемого растворителя.

Температуры и теплоты фазовых переходов определяли на приборе ДСМ-2М. При проведении низкотемпературных исследований навеску раствора ПФ в ЭА и АЦ помещали в кювету, герметизировали ее, тщательно контролируя вес кюветы, и охлаждали до 153 К, затем образец нагревали до 293 К с фиксированием температур переходов $T_{пл}$ и определением теплот плавления $\Delta H_{пл}$. Для установления фазового равновесия в растворах ПФ в ЭА, содержащих от 45 до 75% полимера, исследуемые образцы подвергали многократной обработке в кювете в калориметрической ячейке в режиме: охлаждение (153 К) — нагревание (293 К) до установления неизменных значений $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ реализующихся переходов.

Растворы, содержащие 50—100% ПФ в ЭА, АЦ и ДМСО, нагревали до температур кипения используемого растворителя, также фиксируя $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ образующихся фаз. Использовали навески растворов, равные ~ 20 мг. Скорость нагревания и охлаждения составляла 8 град/мин.

Исследование структурных превращений в растворах ПФ проводили методом рентгеноструктурного анализа в больших углах. Дифрактограммы снимали на установке ДРОН-3 с использованием медного излучения ($\lambda = 1,542$ Å) и фокусирующего кварцевого монохроматора на первичном пучке (съемка на просвет). Для съемок растворов использовали герметичные кюветы с окнами из лавсана толщиной 10 мкм. Образцы растворов готовили в тех же условиях, как и в случае калориметрических исследований.

Оптические исследования растворов проводили на поляризационном микроскопе МИН-8 в широком интервале температур (от 223 до 533 К). Изучаемые растворы помещали в герметичные кюветы, которые нагревали или охлаждали сухим льдом на предметном столике микроскопа.

Растворы ПФ в ЭА, содержащие до 75% полимера, при комнатной температуре оптически изотропны. При охлаждении характер поведения растворов определяется концентрацией ПФ в системе. Так, нагревание растворов, предварительно охлажденных ниже 163 К с концентрацией ПФ от 0,1 до 50%, сопровождается появлением на ДСК-термограммах в области температур 232—237 К эндотермического пика (рис. 1, кривая 1).

Проведенные исследования позволили идентифицировать природу выявленного перехода. При резком охлаждении системы до температуры ниже 163 К наряду с кристаллической фазой растворителя (рис. 2, кривая 1) формируется еще одна фаза. Дифрактограмма образца (рис. 2, кривая 2) представляет собой суперпозицию рефлексов двух фаз — кристаллического растворителя и новой низкотемпературной фазы, угловое положение рефлексов которой отличается от рефлексов кристаллической решетки α -фазы чистого ПФ. При нагревании образца выше 193 К кристаллы растворителя плавятся, и на дифрактограмме остаются четкие рефлексы вновь выявленной фазы (рис. 2, кривая 3). При температуре выше 233 К система представляет собой однофазный изотропный раствор.

Столь богатая рефлексами дифрактограмма раствора ПФ с угловым положением рефлексов, отличающимся от рефлексов известных кристаллических модификаций ПФ, свидетельствует о том, что при низких температурах в растворах ПФ образуется кристаллосольватная фаза КС₁.

При охлаждении растворов с концентрацией ПФ от 45 до 67% в системе

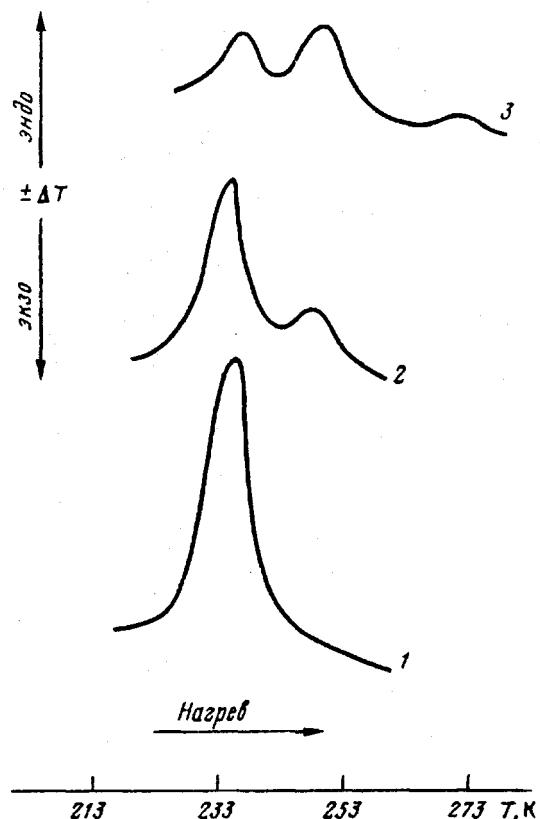


Рис. 1. ДСК-термограммы системы ПФ — ЭА, содержащие 43,3 (1), 51 (2) и 60 мас. %ПФ (3)

наблюдаются более сложные зависимости. Наряду с низкотемпературной кристаллосольватной фазой KC_1 с T_3 перехода, равной 233 К, на термограмме ДСК появляется еще один эндотермический пик при 250 К (рис. 1, кривая 2), причем положение пика остается неизменным во всем интервале исследуемых концентраций. При концентрации ПФ в растворе 50% и выше на термограмме наряду с пиками 233 и 250 К появляется пик при 267 К, соответствующий температуре фазового перехода T_1 , смещающийся в область более высоких температур с дальнейшим увеличением содержания ПФ в растворе.

Рентгенографические исследования системы показали, что в области температур от 163 до 233 К поведение этих растворов идентично растворам с концентрацией ПФ ниже 45%, т. е. при их охлаждении также образуется KC_1 (рис. 3, кривая 1). Однако при дальнейшем повышении температуры характер поведения системы резко меняется. При температуре выше 233 К KC_1 плавится с образованием иной кристаллической модификации. Число и угловое положение рефлексов образующейся фазы отличается от числа рефлексов и их положения в KC_1 , но общий характер дифрактограммы дает возможность заключить, что новая фаза KC_2 также имеет кристаллосольватную природу (рис. 3, кривая 2).

При последующем повышении температуры в системе наряду с кристаллосольватной фазой KC_2 начинает формироваться кристаллическая α -фаза чистого ПФ, которая существует с фазой KC_2 вплоть до ее плавления при 250 К, и на дифрактограмме остаются рефлексы, соответствующие α -модификации чистого ПФ (рис. 3, кривая 4), исчезающие при дальнейшем нагревании при переходе системы в изотропный раствор (рис. 3, кривая 5).

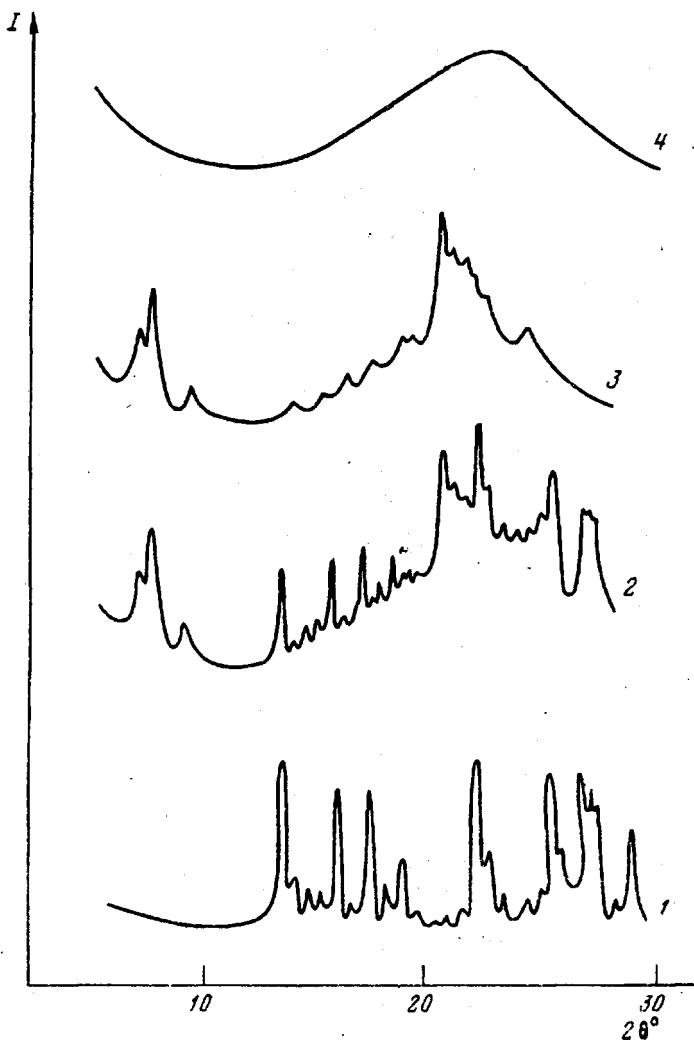


Рис. 2. Дифрактограммы системы ПФ — ЭА (35—65 мас.%) при различных температурах: 1 — чистый ЭА при 173 К; 2—4 — растворы при 173 (2), 223 (3) и 243 К (4)

Все выявленные процессы имеют обратимый характер, что свидетельствует о термодинамическом равновесии фаз, формирующихся в системе ПФ — ЭА при низких температурах.

Исследование растворов ПФ в ЭА с помощью поляризационного микроскопа также позволило зафиксировать фазовый переход в системе при 233 К. При охлаждении кюветы с 40%-ным раствором, помещенной на предметный столик микроскопа, изотропный раствор начинает кристаллизоваться с образованием сферолитных структур. Формирование кристаллосольватов, как и кристаллизация чистого ПФ из раствора, протекает через образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост до образования непрерывной кристаллической фазы (рис. 4, а). Более длительное выдерживание раствора при низкой температуре приводит к формированию дендритных структур (рис. 4, б). К сожалению, низкие температуры плавления кристаллосольватов ПФ осложняют возможность более детального исследования их морфологии.

При дальнейшем увеличении содержания ПФ в системе выше 75% на

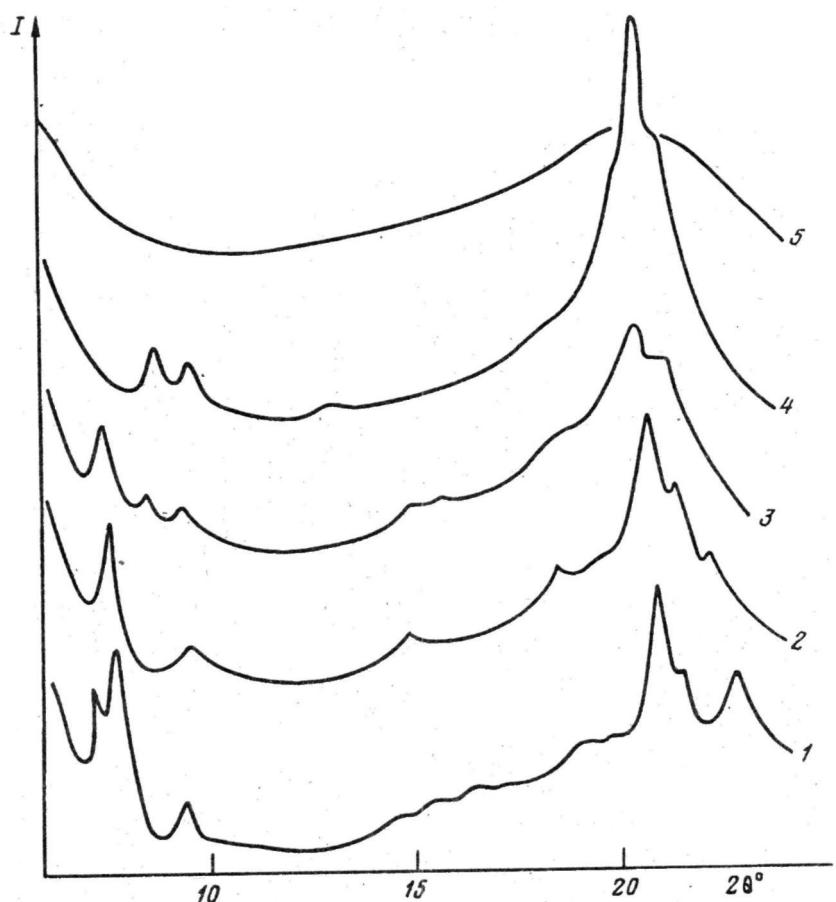


Рис. 3. Дифрактограммы системы ПФ — ЭА (55—45 мас. %) при 223 (1), 238 (2), 246 (3), 258 (4) и 253 К (5)

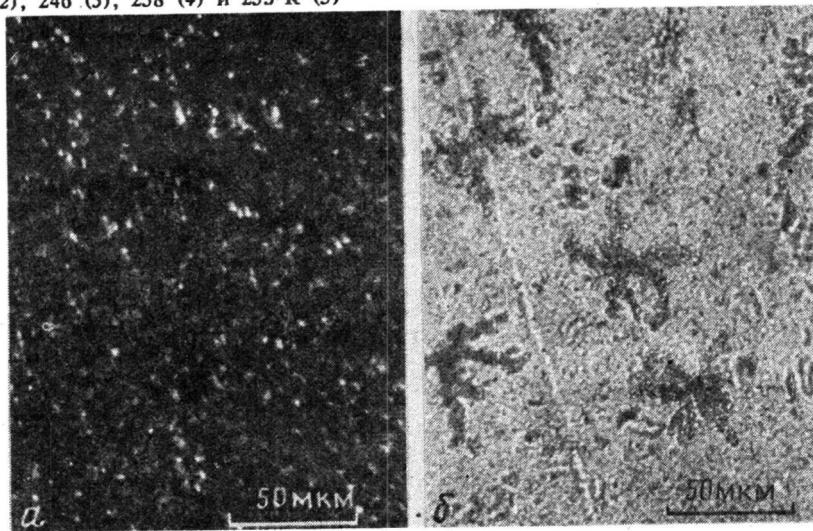


Рис. 4. Микрофотографии 40%-ного раствора ПФ в ЭА при 223 К. Пояснения в тексте

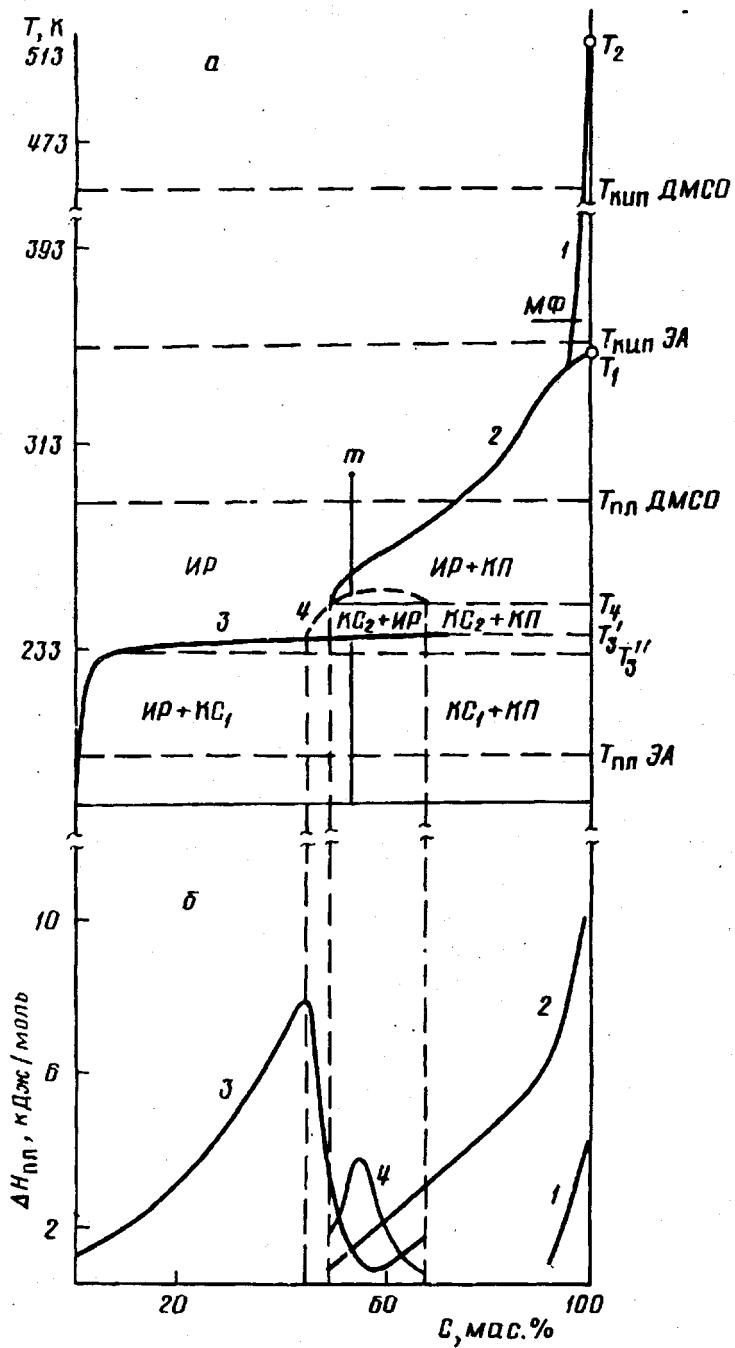


Рис. 5 *a, б*

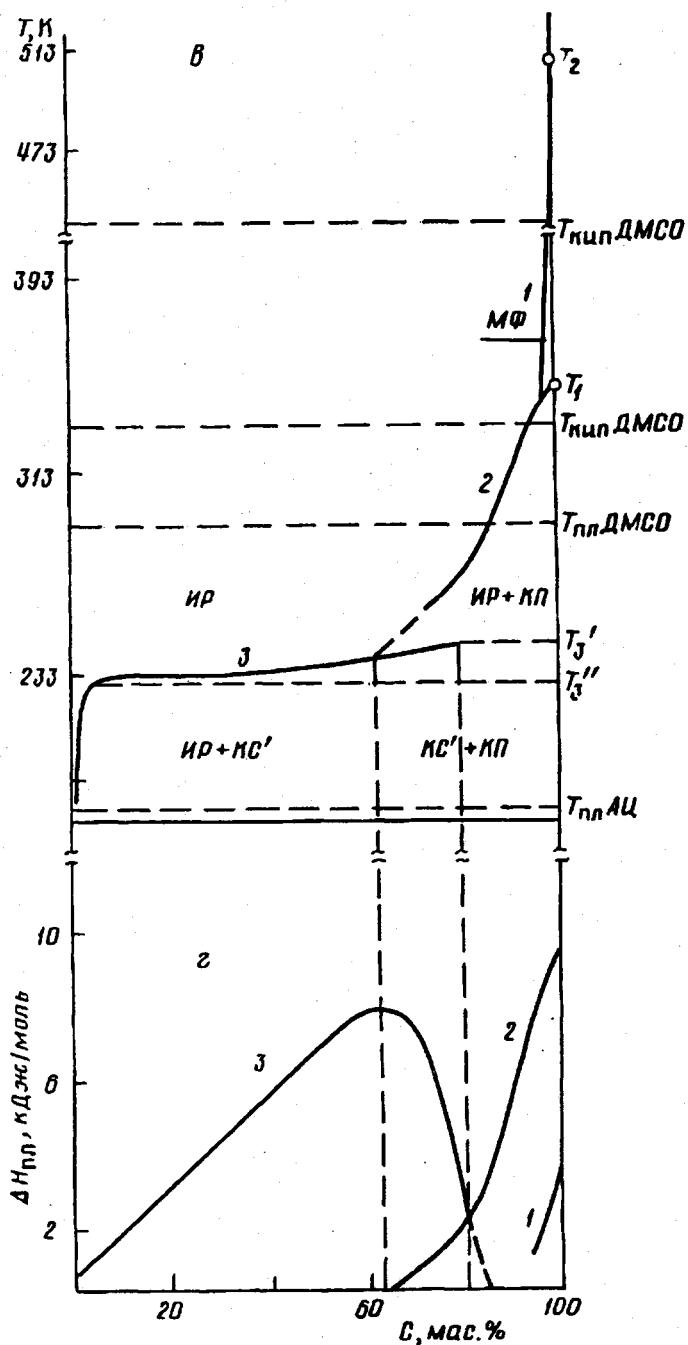


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем ПФ — ЭА (ДМСО) (а, б) и ПФ — АЦ (ДМСО) (в, г) в координатах T — c (а, в) и $\Delta H_{\text{пл}}$ — c (б, г). Обозначения кривых — в тексте

ДСК-термограмме остается только пик, соответствующий переходу T_1 , положение которого смещается в сторону более высоких температур, приближаясь к T_1 исходного ПФ. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают результаты калориметрических исследований, регистрируя на дифрактограммах только переход изотропного раствора в α -фазу чистого ПФ. Более детальное исследование особенностей фазовых превращений вблизи перехода T_1 в ПФ и тем более перехода T_2 осложняется близостью температуры кипения ЭА к T_1 . Использование ДМСО позволило расширить область исследований в сторону более высоких температур.

Как оказалось, природа растворителя (ЭА является хорошим растворителем, а ДМСО вызывает только набухание ПФ до 25 мас.%) не влияет на темп смещения температуры перехода T_1 с увеличением содержания ПФ. Так, положение эндо-пиков на ДСК-термограммах в системах ПФ — ЭА и ПФ — ДМСО, при концентрации ПФ 75% и выше, практически до 100%, полностью совпадают. Начиная с концентрации более 95% ПФ, наряду с переходом T_1 на термограммах появляется эндо-пик перехода мезофаза — изотропный расплав T_2 . Причем обращает на себя внимание, как уже сообщалось об этом в работе [7], чрезвычайно резкий характер понижения температуры перехода T_2 с 533 до 358 К при введении в ПФ всего лишь 2% ДМСО.

Столь сильное понижение температуры перехода T_2 является нетипичным для полимерных систем, отличающихся, как правило, медленным уменьшением температуры фазового перехода при добавлении малых количеств растворителя и резким — при достижении больших степеней разбавления. Наблюдаемое аномальное поведение ПФ в присутствии малых количеств растворителя, характерное лишь для низкомолекулярных ЖК-систем, обусловлено, вероятно, структурными особенностями мезофазы ПФ.

На основании данных рентгенографических и калориметрических исследований, а также результатов, полученных с помощью поляризационной микроскопии, построена диаграмма фазового состояния системы ПФ — ЭА (ДМСО). На рис. 5, *a* изображена диаграмма в координатах $T - c$, построенная по температурам, отвечающим максимуму эндотермических пиков на ДСК-термограммах. ПФ является идеальным объектом, так как позволяет воспроизвести полную картину фазового состояния системы гибкоцепной мезоморфный полимер — растворитель от разбавленных растворов до конденсированного состояния полимера. Диаграмма включает в себя практически все известные состояния полимеров: кристаллическое (КП), мезоморфное (МФ), изотропный раствор (ИР) и две кристаллосольватные модификации (КС₁ и КС₂). Однако характер кривых фазовых переходов на диаграмме ПФ — ЭА(ДМСО) отличается от хода кривых на известных диаграммах, особенно для жесткоцепных полимеров. В первую очередь это проявляется в аномальном, практически вертикальном ходе кривой фазового равновесия ИР — МФ (рис. 5, кривая 1), а также в отсутствии зависимости температур перехода ИР — ИР + КС₁ (T_3) от концентрации полимера в системе (рис. 5, кривая 3). Ход кривой температуры фазового перехода T_1 (рис. 5, кривая 2) является характерным для кристаллических полимеров при введении в них растворителя.

Рассмотрим более подробно особенности формирования новых, ранее не известных для ПФ, кристаллосольватов. В системах на основе жесткоцепных полимеров образованию кристаллосольватов, как правило, предшествует растворение исходного аморфизованного полимера, а в ряде случаев дальнейшее застудневание полученных растворов за счет образования локальных кристаллических узлов.

Процесс растворения ПФ также проходит через стадию аморфизации исходного кристаллического полимера. Однако полученные растворы, содержащие выше 5% ПФ, проявляют столь высокую склонность к струк-

турообразованию, что в слой из работ [9] нами было высказано предположение о реализации в растворах узлов локальной кристаллизации ПФ, образующих непрерывную сетку зацеплений и тем самым стабилизирующих структурные образования.

Несколько неожиданным, противоречащим природе протекания процессов кристаллизации полимеров в растворах, явилось постоянство значений вязкости растворов в течение года. Полученные в настоящей работе результаты, в частности фазовая диаграмма, позволяют объяснить особенности поведения системы. По всей видимости, структурируемость растворов ПФ обусловлена не образованием узлов локальной кристаллизации. Реализующиеся взаимодействия с большими временами жизни образовавшихся агрегатов вследствие сверхвысокой молекулярной массы гибкоцепных макромолекул ПФ имеют флуктуационный характер.

Дальнейшее формирование порядка в системе с образованием локальных узлов кристаллосольватной природы невозможно термодинамически, так как система находится выше линии ликвидуса КС₁-фазы. При охлаждении структурированные изотропные растворы переходят в пастообразные, однофазная система распадается при этом на две равновесные фазы: твердую кристаллосольватную фазу (КС₁) и изотропный раствор, которые обладают ограниченной совместимостью, о чем свидетельствует пологий ход температурной зависимости перехода T_3 . При нагревании кристаллосольват КС₁ плавится, и система вновь переходит в однородный ИР.

Диаграмма состояния изучаемой системы, построенная в координатах $\Delta H_{\text{пл}} - c$, приведенная на рис. 5, б, позволила получить информацию о количественном соотношении между ИР и твердой кристаллосольватной фазой. Увеличение концентрации ПФ начиная с 0,1% приводит к возрастанию содержания КС₁-фазы и соответственно к увеличению $\Delta H_{\text{пл}}$ кристаллосольвата. Зависимость $\Delta H_{\text{пл}}$ от концентрации ПФ во всем интервале существования кристаллосольвата КС₁ имеет экстремальный характер с максимумом при концентрации ПФ, равной 45%.

Прежде чем перейти к описанию сложного хода кривых фазовых переходов в области концентраций 40—70% на диаграммах $T - c$ и $\Delta H_{\text{пл}} - c$ рассмотрим область максимального разбавления растворов. Для изучаемой системы, как и для большинства полимерных систем, температура плавления эвтектики КС₁ и растворителя трудно определима, практически она совпадает с температурой плавления растворителя — ЭА.

За поведением системы, содержащей от 40 до 70% ПФ, проследим, рассматривая фазовые превращения при нагревании раствора, содержащего 53% ПФ (рис. 5, а, точка *m*). При температуре выше 190 К ($T_{\text{пл}}$ ЭА) кристаллический растворитель плавится и возникает равновесие между твердой кристаллосольватной (КС₁) жидкой изотропной (ИР) фазами. При дальнейшем нагревании при переходе через кривую T_3 кристаллосольват КС₁ плавится и образуется кристаллосольват КС₂ с иным молярным соотношением компонентов. Система попадает в область равновесия двух фаз КС₂ + ИР. При последующем нагревании, еще до достижения истинной температуры плавления, кристаллосольват КС₂ при температуре $T_4 = 250$ К распадается, т. е. происходит инконгруэнтное плавление, в результате которого возникает равновесие кристаллической α -фазы ПФ (КП) и жидкой изотропной фазы (ИР) переменного состава, и только при температуре T_5 происходит переход в однофазный ИР.

Два выявленных кристаллосольвата КС₁ и КС₂ находятся в метастабильном состоянии. Вероятность преимущественного образования того или иного из них лимитируется предысторией образца: временем выдерживания образца при температуре выше температуры плавления КП, скоростью охлаждения и нагревания, а также количеством циклов нагревание — охлаждение. На фазовой диаграмме (рис. 5, б) представлена ситуация,

когда кинетически наиболее благоприятным является достижение равновесия $\text{KC}_2 + \text{ИР}$ с $T_4 = 250$ К. Но возможно создание условий, при которых равновесие сдвигается в сторону преимущественного образования кристаллосольваты KC_1 с $T_3 = 233$ К. При этом ход кривой ΔH_3 существенно меняется, темп падения значений ΔH_3 , начиная с концентрации ПФ больше 45%, уменьшается. Реализовать ситуацию полного смещения равновесия в направлении формирования только KC_1 или KC_2 крайне сложно, вероятно, в силу низких температур и полимерной природы исследуемого объекта.

Были изучены фазовые превращения в ПФ в зависимости от природы растворителя. В качестве второй растворяющей системы был выбран АЦ — растворитель по термодинамическим качествам лучший, чем ЭА [10]. Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа и калориметрических исследований, построена фазовая диаграмма системы ПФ — АЦ(ДМСО) в координатах $T - c$ и $\Delta H_{\text{пп}} - c$, приведенная на рис. 5, в и г. Общий вид диаграммы близок к диаграмме ПФ в ЭА, хотя имеются и отличия. Так, наблюдается смещение фазовых переходов в область более высоких концентраций, что обусловлено возрастанием в ацетоне, как в лучшем растворителе по отношению к ПФ, энергии взаимодействия с растворителем и превалировании ее над энергией когезии. В растворах АЦ при охлаждении формируется только одна кристаллосольватная фаза KC' .

Последим за фазовыми превращениями, протекающими при нагревании предварительно охлажденных до 163 К растворов, содержащих 40 и 75% ПФ. При температуре выше $T_{\text{пп}}$ АЦ (179 К) в системе устанавливается равновесие кристаллосольватной фазы $\text{KC}' + \text{ИР}$. При дальнейшем нагревании 40%-ного раствора при пересечении температурной кривой фазового перехода T_3 KC' плавится, и система переходит в однофазный ИР. В области более высоких концентраций, содержащих от 65 до 80% ПФ, при плавлении KC' в системе реализуется равновесие двух фаз (ИР + КП), состав которых изменяется в соответствии с количественным отношением компонентов вплоть до чистого 100% ПФ.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить полную картину фазовых превращений ПФ в присутствии растворителей и построить фазовые диаграммы систем ПФ — ЭА(ДМСО) и ПФ — АЦ(ДМСО).

Построенные диаграммы дали возможность выявить наиболее важные с практической точки зрения фазовые состояния исследуемых систем: изотропный раствор и термотропную пластифицированную мезофазу, и определить температурно-концентрационные области их существования. Мезофаза типа кондис-кристалл реализуется в ПФ только при изменении температуры. Введение в ПФ даже небольшого количества растворителя приводит к резкому сужению области существования термотропной мезофазы за счет понижения верхней температуры ее существования и полному ее исчезновению в присутствии 5% растворителя.

Растворы ПФ во всем концентрационном интервале их существования вне зависимости от природы растворителя оптически изотропны и не обладают мезофазной упорядоченностью. При охлаждении они кристаллизуются с образованием кристаллосольватных фаз, количество, области существования и характер плавления которых определяются природой растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima M., Magill J. H.//*Polymer*. 1985. V. 13. P. 1971.
2. Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Голова Л. К., Кручинин Н. П., Тур Д. Р., Плате Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 108.
3. Калашник А. Е., Рудинская Г. Я., Папков С. П., Голова Л. К., Кручинин Н. П., Васильева Н. В., Тур Д. Р.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1053.
4. Platé N. A., Kulichikhin V. G., Antipov E. M., Tur D. R.//*Makromol. Chem.* 1988. В. 189. № 6. С. 1447.

5. Антипов Е. М., Кулничин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2385.
6. Aharoni S. M. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 16. P. 116.
7. Голова Л. К., Рудинская Г. Я., Купцов С. А., Васильева Н. В., Калашник А. Т., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 605.
8. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендикна О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
9. Васильева Н. В., Кулничин В. Г., Голова Л. К., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 852.
10. Tur D. A., Korshak V. V., Vinogradova S. V., Slonimsky G. Ya., Il'ina M. U., Dubovik I. I., Provorotova N. P., Dobrova N. B., Smurova Ye. M. // Acta Polymérica. 1986. В. 37. № 4. С. 203.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»,
Мытищи

Московский педагогический
государственный университет
им. В. И. Ленина

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
14.11.91

L. K. Golova, G. Ya. Rudinskaya, S. A. Kupisov,
O. Ye. Borodina, N. V. Vasil'eva, A. T. Kalashnik,
D. R. Tur, S. P. Papkov

**PHASE EQUILIBRIUM
IN POLY-bis-(TRIFLUOROETHOXY)PHOSPHAZENE — SOLVENT
SYSTEM**

S u m m a r y

Phase and structural transformation in poly-bis-(trifluoroethoxy)phosphazene (PPh) — ethyl acetate (DMSO) and PPh — acetone (DMSO) systems have been studied in the 163–533 K temperature range and 0.1–100% concentration range by DSC, wide-angle X-ray analysis and polarized microscopy methods. The PPh solutions are shown to be isotropic in the all concentration range for both solvents. After cooling the solutions are crystallized with the formation of crystalsolvate phases. The volume fraction, temperature-concentration range of existence and character of melting of such phases depend on the nature of a solvent. On the base of experimental data the complete phase diagrams of systems under study are derived.