

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ МЕЗОФАЗНОГО ПОЛИ-БИС-ПЕНТАФОРПРОПОКСИФОСФАЗЕНА

© 1993 г. А. Н. Задорин\*, Е. М. Антипов\*, В. Г. Куличихин\*, Н. П. Щуканова\*\*, Д. Р. Тур\*\*, Н. А. Платэ\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 01.06.92 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые исследована структура поли-бис-пентафторпропоксифосфазена в широком диапазоне температур. В исследуемом полимере наблюдается полиморфный переход типа кристалл-кристалл при ~ 45°C, а при 90°C – переход в мезофазу. Температура перехода из мезофазы в изотропный расплав по сравнению с поли-бис-трифторэтоксифосфазеном возрастает до 310°C. Интервал существования мезофазы для исследованного полимера превышает 200°C. По типу структуры мезофаза представляет собой кондис-кристалл, строение которого характеризуется двумерным позиционным порядком в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы, дальней ориентационной упорядоченностью в расположении самих макромолекул и лишь ближним порядком (отсутствие периодичности) вдоль оси конформационно разупорядоченных цепей.

Полиорганофосфазены – полимеры с неорганической основной цепью (чередующиеся атомы фосфора и азота) и органическим боковым обрамлением (две цепочки, присоединенные к атомам фосфора) [1 - 7]. Одной из замечательных особенностей этих полимеров является способность к образованию мезофазного состояния, температурный интервал существования которого зависит от типа и длины боковых привесок. Влияние бокового обрамления углеводородной природы подробно изучено на примере различных по химической структуре и длине заместителей в работах [3 - 5], а фторорганической природы – в работах [6, 7] лишь на примере поли-бис-трифторэтоксифосфазена (ПТФЭФ) [ $N=P(OCH_2CF_3)_2]_x$ . Настоящая работа предпринята с целью изучения структуры полимера с более длинной фторорганической боковой цепочкой. Для этого нами впервые синтезирован линейный поли-бис-пентафторпропоксифосфазен (ППФПФ) [ $N=P(OCH_2C_2F_5)_2]_x$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

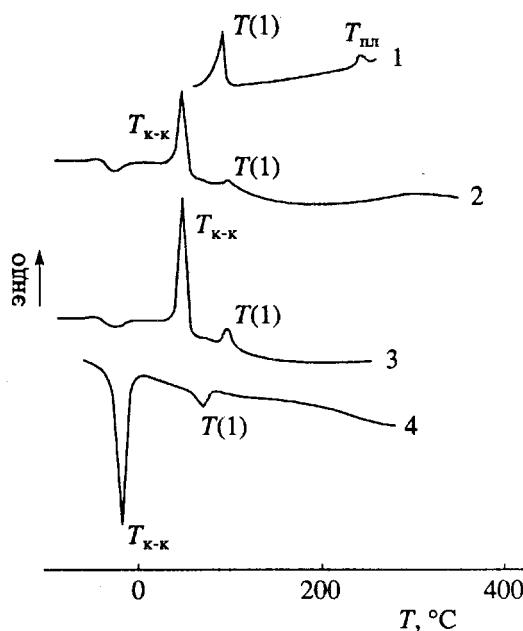
Аналогично методике синтеза ПТФЭФ конденсацией полидихлорфосфазена с 2,2,3,3,3-пентафторпропилатом натрия в смеси толуола с ТГФ при комнатной температуре [7], был получен ППФПФ с характеристической вязкостью  $[\eta] = 5.05 \text{ дL/g}$  (гексафторбензол, 25°C) и содержанием остаточного хлора, 0.07 масс. %. Исходный полидихлорфосфазен имел  $[\eta] = 5.10 \text{ дL/g}$  (толуол, 25°C) и коэффициент полидисперсности ~ 1.4.

Исследование проведено на высажденном из раствора полимере.

Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3М ( $CuK_{\alpha}$ , фокусирующий кристалл – монохроматор на первичном пучке, съемка на просвет) в широком интервале температур. Для проведения высокотемпературных экспериментов использовали термоприставку [8] с точностью поддержания температур  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , а для низкотемпературных измерений применяли модернизированную для съемки на просвет серийную установку УРНТ-180. Фоторентгенограммы получали на установке ИРИС-3.0 ( $CuK_{\alpha}$ , Ni-фильтр, плоская кассета). Термограммы ДСК снимали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler" со скоростью нагревания и охлаждения образцов 20 град/мин, в интервале от -100 до 340°C (при 350°C начинается термическая деструкция полимера).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

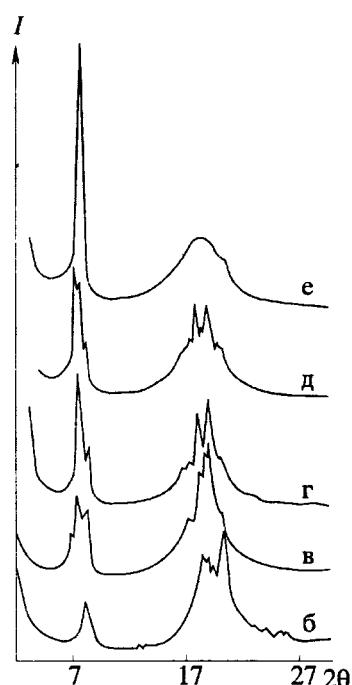
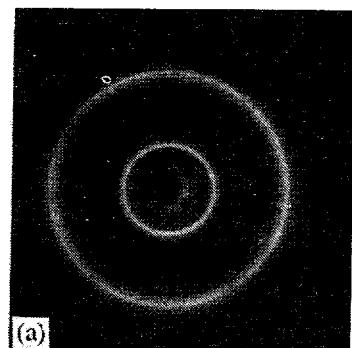
В отличие от кривой ДСК ПТФЭФ, содержащей при нагревании два пика с эндоэффектами (рис. 1, кривая 1), на термограмме ППФПФ (рис. 1, кривая 2), присутствуют четыре пика с одним экзо- и тремя эндоэффектами. В интервале -50 ... -60°C наблюдается ступенчатое изменение хода термограммы, обычно соответствующее расстекловыванию полимера. Максимум экзотермического пика, происхождение которого может быть объяснено рекристаллизационными



**Рис. 1.** Термограммы ДСК, соответствующие нагреванию ПТФЭФ (1), нагреванию ППФПФ в первом (2) и втором циклах (3) и охлаждению ППФПФ после первого нагревания (4).

процессами, находится при температуре  $-28^{\circ}\text{C}$ . Максимальный эндоэффект 22 кДж/кг соответствует пику, лежащему в интервале от 30 до  $60^{\circ}\text{C}$ , пик при  $T(1)$  имеет эндоэффект в пределах 4 кДж/кг, а эндоэффект широкого плохо выраженного пика с максимумом в точке  $T_{\text{пл}}$  (отвечающего, как будет показано ниже, истинному плавлению полимера), составляет  $\sim 10$  кДж/кг.

При повторном нагревании отмечены некоторые изменения на кривой ДСК (рис. 1, кривая 3). Максимум экзотермического пика смещается в область более высоких температур, а его тепловой эффект снижается в 2 раза. Тепловые эффекты фазовых переходов с максимумами при температурах  $T_{\text{к-к}}$  и  $T(1)$  увеличиваются в  $\sim 2$  раза. Смещение максимумов в сторону более высоких температур и возрастание теплот переходов при повторном нагревании свидетельствуют об упорядочении структуры полимера в результате отжига. При охлаждении образца ППФПФ наблюдаются два экзотермических пика на термограмме ДСК (рис. 1, кривая 4). Следует обратить внимание на значительное смещение положений пиков на термограмме охлаждения по сравнению с термограммой нагревания. Так, при скорости изменения температуры 20 град/мин, для второго перехода при  $T(1)$  разница положений максимумов пиков плавления и кристаллизации не превышает  $10 - 20^{\circ}\text{C}$ , что является типичным для гибкоцепных полимеров гистерезисом при фазовом переходе первого рода. В случае "низкотемпературного" фазового перехода эта величина составляет  $65^{\circ}\text{C}$ , что не может быть объяснено только



**Рис. 2.** Фоторентгенограмма (а) и дифрактограммы изотропного образца ППФПФ при  $-115$  (б),  $20$  (в),  $60$  (г),  $85$  (д) и  $100^{\circ}\text{C}$  (е).

высокой скоростью съемки и связано, вероятно, с существенным изменением структуры полимера типа конформационного превращения.

Дебаевские кольца на фоторентгенограмме (рис. 2а), полученной при комнатной температуре, подтверждают отсутствие ориентации макромолекул ППФПФ, высажденного из раствора. Кристаллические рефлексы (рис. 2б) расположены на фоне диффузного рассеяния (аморфного гало), что свидетельствует о частично кристаллической природе полимера. Они могут быть условно разделены на две группы, отвечающие разным областям дифракционных углов. К первой области ( $6 - 9^{\circ}\text{C}$ ) относятся рефлексы, соответствующие, согласно работе [9], рассеянию на остовах макромолекул, вторая область ( $15 - 25^{\circ}\text{C}$ ) содержит рефлексы, в основном отвечающие дифракции на боковом обрамлении и за внутримолекулярное рассеяние.

Охлаждение образцов ниже  $T_{\text{к-к}}$  (рис. 1, кривая 4) приводит к кристаллическому фазовому состоянию полимера, названному нами низкотемпературная фаза I. Дифрактограмма образца (рис. 2б), резко охлажденного от комнатной температуры до  $-115^{\circ}\text{C}$ , содержит в первой области углов лишь один рефлекс с  $2\theta = 8.1^{\circ}$ , соответствующий межплоскостному расстоянию  $10.9 \text{ \AA}$ . На фоне аморфного гало во второй области дифрактограммы можно выделить рефлексы с  $2\theta = 18.6^{\circ}$  и  $20.25^{\circ}$ , первый из которых соответствует расстоянию  $4.83 \text{ \AA}$ , близкому величинам, получаемым различными авторами для периода идентичности практических всех полиорганофосфатов с плоской цис-транс-конформацией, а второй имеет максимальную интенсивность, превышающую даже интенсивность рефлекса, отвечающего за рассеяние на остовах макромолекул.

При нагревании образца выше  $T_{\text{к-к}}$  (рис. 1, кривая 1) фаза I становится термодинамически неустойчивой и полимер переходит в "высокотемпературное" состояние, называемое фазой II. На рентгенограмме (рис. 2г) в первой области углов регистрируются два рефлекса с угловыми положениями  $2\theta = 7.5^{\circ}$  и  $8.28^{\circ}$ , один из которых дает межплоскостное расстояние  $11.85 \text{ \AA}$ , значительно превышающее значение для фазы I, второй —  $10.6 \text{ \AA}$ , что существенно меньше указанной величины. Во второй области дифрактограммы наблюдается появление рефлекса с  $2\theta = 19.1^{\circ}$ , соответствующего межплоскостному расстоянию меньшему периода идентичности, характерного для полиорганофосфатов. Интенсивность рефлекса с угловым положением  $2\theta = 20.1^{\circ}$  резко снижается.

Анализ дифрактограмм кристаллических форм I (рис. 2б) и II (рис. 2г) и сопоставление их с дифрактограммой исходного образца (рис. 2в) позволяет заключить, что в последнем случае картина рассеяния является суперпозицией двух наборов брэгговских рефлексов, отвечающих I и II соответственно. Следовательно, при  $20^{\circ}\text{C}$  в исходном образце обе кристаллические формы полимера существуют, что свидетельствует о незавершенности при комнатной температуре перехода одной кристаллической фазы в другую.

Образец, нагретый выше точки  $T(1)$  (рис. 1, кривая 1, переходит в мезофазное состояние. Дифрактограмма (рис. 2е) характеризуется интенсивным рефлексом с угловым положением  $2\theta = 7.7^{\circ}$ . Периодичность, вычисленная по положению этого рефлекса, составляет  $11.53 \text{ \AA}$ , что превышает на  $1.7 \text{ \AA}$  соответствующее расстояние для положения мезофазного пика ПТФЭФ. На фоне аморфного гало наблюдается единственный рефлекс относительно слабой интенсивности с угловым положением  $2\theta = 20.4^{\circ}$ .

Дальнейшее нагревание вплоть до  $310^{\circ}\text{C}$  не приводит к каким-либо существенным изменениям структуры мезофазы ППФПФ. Выше  $310^{\circ}\text{C}$ ,

согласно данным рентгеноструктурного анализа, образец переходит в изотропный расплав и рентгенограмма полимера содержит лишь два диффузных гало в областях, отвечающих за межмолекулярное и внутримолекулярное рассеяние. Это указывает на полное нарушение ориентационного и позиционного порядка в полимерной системе и соответствует истинному плавлению.

Следует отметить, что в температурных областях фазовых переходов, различные фазовые состояния ППФПФ могут сосуществовать. Помимо описанной выше ситуации для исходного образца при  $20^{\circ}\text{C}$  аналогичный эффект наблюдается в области  $T(1)$ , т.е. при  $85^{\circ}\text{C}$  (рис. 2д), когда наряду с рефлексами фазы II, происходит зарождение мезофазного рефлекса на правом крыле пика с угловым положением  $2\theta = 7.4 \text{ \AA}$ .

На рис. 3а приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний для различных фазовых состояний ППФПФ. В области переходов фаза I — фаза II и фаза II — мезофаза происходят скачкообразные изменения температурных зависимостей межплоскостных расстояний, указывающие на природу превращений, как на фазовые переходы первого рода. Характерно, что подобные изменения претерпевают как межмолекулярные, так и внутримолекулярные максимумы. Отчетливо прослеживаются температурные области сосуществования различных фазовых состояний полимера в зонах перекрытия прямых, отвечающих температурным интервалам фазовых переходов. Поведение температурных зависимостей интенсивности рефлексов (рис. 3б) симбатно поведению соответствующих зависимостей межплоскостных расстояний, приведенных на рис. 3а.

Практически горизонтальное положение прямых 1 - 3, характеризующих фазу I в интервале от  $-150$  до  $-50^{\circ}\text{C}$  подтверждает неизменность межмолекулярных и внутримолекулярных расстояний в полимере при этих температурах. Излом при  $-50^{\circ}\text{C}$ , наблюдаемый на всех температурных зависимостях интенсивностей рефлексов и межплоскостных расстояний фазы I свидетельствует, на наш взгляд, о произошедшем расстекловывании ППФПФ. Совпадение положения излома с экзотермическим пиком на термограмме ДСК указывает на то, что выше данной температуры начинается рекристаллизация образца, "содержавшаяся" до этого момента стеклообразным состоянием полимера.

Дальнейшее монотонное возрастание межплоскостных расстояний иллюстрирует обычное при нагревании расширение решетки. Обрыв прямой 1 при температуре  $T_{\text{к-к}}$  отвечает исчезновению фазы I в структуре ППФПФ, а непрерывный характер монотонно изменяющихся кривых 2 и 3 подтверждает существование порядка на внутримолекулярном уровне и в упаковке боковых цепей в зоне существования фазы II. Сле-

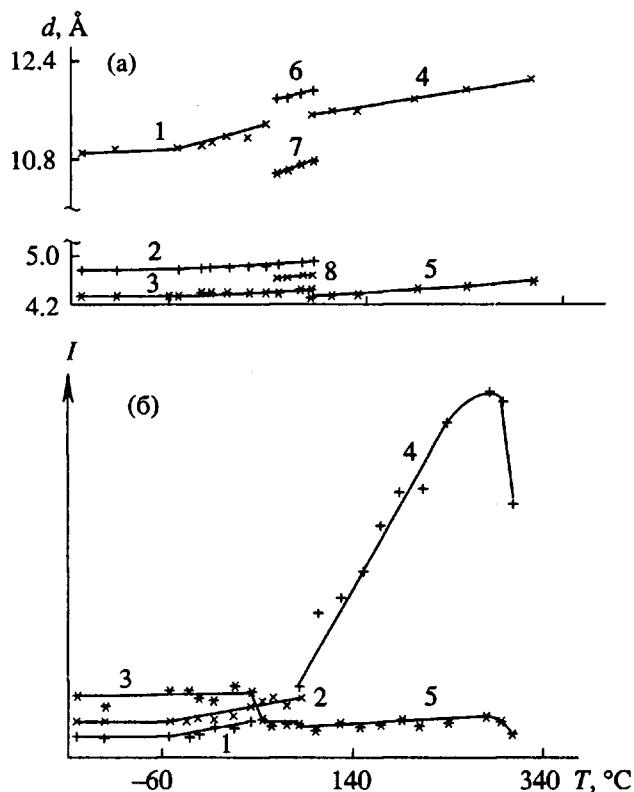


Рис. 3. Температурные зависимости межмолекулярных и внутримолекулярных межплоскостных расстояний ППФПФ (а) и соответствующих им интенсивностей (б), отвечающих кристаллической фазе I (1) - (3), мезофазе (4, 5) и фазе II (6) - (8).

дует отметить резкое снижение интенсивности рефлекса, соответствующего прямой 3, при линейном характере увеличения межплоскостного расстояния, вычисленного из углового положения этого рефлекса.

Прямые 4 и 5 характеризуют мезофазное состояние образца. В области перехода в мезоморфное состояние необходимо отметить перекрывание прямых 4 - 8, свидетельствующее о существовании фазы II и мезофазы в области фазового превращения. Коэффициенты наклона прямых 4 и 5 на рис. За практически совпадают, что может косвенно указывать на принадлежность этих рефлексов одной рассеивающей структуре.

Прямые 6 - 8 характеризуют фазовое состояние II, в котором ППФПФ находится при 45 - 90°C. Зависимости интенсивностей рефлексов, соответствующих этой фазе, на рис. 3 не приведены.

Таким образом, основными эффектами удлинения боковой цепи ППФПФ на одну структурную единицу  $\text{CF}_2$  по сравнению с ПТФЭФ, являются полиморфный переход при ~45°C, не наблюдавшийся для ПТФЭФ, и заметное возрастание

температуры перехода полимера из состояния мезофазы в изотропный расплав, приводящее к значительному увеличению интервала существования мезофазы до 220°C (в отличие от 150°C для ПТФЭФ). При этом необходимо подчеркнуть, что температуры перехода в состояние мезофазы  $T(1)$  практически совпадают для обоих полимеров, что, по-видимому, указывает на определяющую роль макромолекулярного остова, а не бокового обрамления в процессе формирования мезофазы в этих полигранофосфазенах. Сама мезофаза относится к так называемому кондискриптическому мезоморфному состоянию [11], строение которого характеризуется двумерным позиционным порядком в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы, дальнейшей ориентационной упорядоченностью в расположении самих макромолекул и лишь ближним порядком (отсутствием периодичности) вдоль оси конформационно разупорядоченных цепей.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Махновскому за полезные замечания, высказанные при обсуждении статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima M., Magil F.H. // Polymer. 1989. V. 30. N. 4. P. 579.
2. Tsvankin D.Ja., Gerasimov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tur D.R., Papkov V.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. N. 8. P. 851.
3. Gomes M.A., Marco C.A., Fattou J.G. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 11. P. 3276.
4. Singler R.E., Willingham R.A., Noel C., Friedrich C., Bosio L., Atkins E. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 2. P. 510.
5. Tur D.R., Provotorova N.P., Vinogradova S.V., Bakhmutov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.J., Papkov V.S. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 9. S. 1905.
6. Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 32. № 11. С. 2385.
7. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Лепендина О.Л., Ларина Н.И., Коршак В.В. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. N. 10. S. 598.
8. Антипов Е.М., Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.
9. Кузьмин Н.Н., Матухина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 32. № 7. С. 547.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Государственное изд-во физ.-мат. лит. 1961.
11. Wunderlich B., Muller M., Grebowich J., Bauer H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.

# Phase States and Transitions in Mesophase Poly-bis-Pentafluoropropoxyphosphazene

A. N. Zadorin\*, E. M. Antipov\*, V. G. Kulichikhin\*, N. P. Tsukanova\*\*,  
D. R. Tur\*\*, and N. A. Platé\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract.**—The structure of poly-bis-pentafluoropropoxyphosphazene was studied by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry in a wide range of temperatures. At ~45°C, the polymer under investigation exhibits a crystal-crystal type polymorphic transition, and at 90°C, a transition to mesophase. Compared to poly-bis-trifluoroetoxypyrophosphazene, the temperature of the mesophase-isotropic melt transition increased to 310°C. The temperature interval, in which the mesophase is observed is more than 200°C for the polymer studied. The structure of the mesophase is that of condens-crystal, i.e., with positional order in a plane perpendicular to the macromolecular axis, long-range orientational ordering of macromolecular positions, and short-range order (absence of periodicity) along the axes of conformationally disordered chains.