

УДК 541.64.539.2

ПОЛИМОРФИЗМ В МЕЗОФАЗНОМ ГИБКОЦЕПНОМ ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНЕ

© 1993 г. С. А. Купцов*, Л. К. Голова**, А. Н. Задорин***, Н. П. Кручинин**,
Н. В. Васильева**, Г. Я. Рудинская**, Д. Р. Тур****, Е. М. Антипов***

*Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

**Научно-производственное объединение "Химволокно"
141009 Мытищи, Московской обл., ул. Колонцова, 5

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva 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 17.08.92 г.

Методом рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние условий отжига в мезофазном состоянии волокон и пленок поли-бис-трифторметоксифосфазена на их структуру. Обнаружено существование новой кристаллической модификации, близкой по структуре к β -форме, характерной для низкомолекулярных поли-бис-трифторметоксифосфазенов. Предложена схема фазовых переходов термотропного гибкоцепного полимера. Выдвинуто предположение о возможности существования двух типов мезоморфных структур, различающихся наличием складчатой или развернутой конформации цепей мезофазного полиорганического фазена

Явление полиморфизма хорошо известно для многих кристаллических полимеров, к числу которых относятся полифосфазены [1 - 3]. Для поли-бис-трифторметоксифосфазена (ПФ) известно четыре полиморфных состояния [3 - 5], три кристаллические и одно мезофазное. При осаждении из раствора ПФ кристаллизуется в α -орторомбическую модификацию, которая при температуре $T^{\alpha}(1) = 347 - 349$ К переходит в мезофазу (δ -форму), а затем при температуре $T_{\text{пл}} = 521 - 526$ К – в расплав. При охлаждении расплава ПФ переходит в мезофазное состояние, а при дальнейшем понижении температуры кристаллизуется с образованием γ -орторомбической модификации. В работах [3 - 5] указано на возможность существования β -моноклинной модификации полимера, характерной для низкомолекулярного ПФ. Учитывая довольно большой температурный интервал существования мезофазного состояния ПФ, высокую степень упорядоченности цепей в мезофазном состоянии [6] и повышенную подвижность цепей в таком состоянии, достаточно длинные боковые группировки, можно предположить, что полиморфизм присущ не только кристаллическому, но и мезофазному состоянию ПФ. Это и определяет интерес к изучению структуры волокон и пленок ПФ, а также влиянию условий термообработки в мезофазном состоянии на их структуру [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения волокон и пленок использовали ПФ с $M \sim 1.2 \times 10^7$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n = 1.4$, синтезированный по методу [8]. Изотропные пленки получали из растворов ПФ в этилацетате испарением растворителя при 293 К. Волокно получали формированием из этилацетатных растворов с последующей ориентационной вытяжкой при температурах, меньших $T^{\alpha}(1)$ до кратности вытяжки 8.

Рентгеноструктурные исследования в широком интервале температур проводили на установке ДРОН-3 (медное излучение, фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение).

Межплоскостные расстояния d и параметры ячеек определяли с точностью ± 0.002 нм.

Калориметрические исследования осуществляли на приборе ДСМ-2М со скоростью нагревания 8 град/мин. Точность определения температур фазовых переходов составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены участки экваториальных дифрактограмм волокон ПФ, отожженных при различных температурах. Для сравнения приведена также дифрактограмма исходного волокна ПФ (рис. 1, кривая 1), сформованного и вытянутого при температуре, меньшей $T^{\alpha}(1)$, т.е. содер-

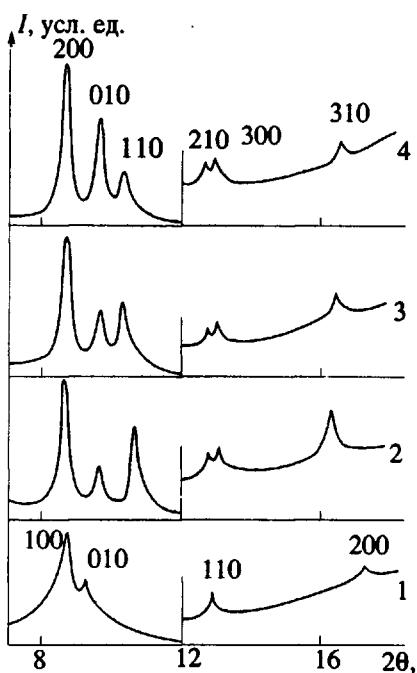


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ПФ (1) и волокон, подвергнутых отжигу в течение 30 мин при 393 (2), 433 (3) и 493 К (4).

жащего кристаллиты α -модификации. Указаны индексы соответствующих рефлексов для каждой модификации. Основное, принципиальное различие дифрактограмм волокон, прошедших термообработку при различных температурах $T_{отж}$ выше $T^*(1)$, состоит в том, что происходит систематическое изменение соотношения интенсивностей рефлексов. При увеличении температуры отжига интенсивность рефлексов I_{110} и I_{310} , соответствующих γ -модификации, уменьшается, а I_{010} , I_{210} и I_{300} – увеличивается. Поскольку подобные дифракционные картины были получены и для изотропных пленок, прошедших аналогичную термообработку, становится очевидным, что эффект изменения соотношения интенсивностей рефлексов не связан с изменением типа текстуры или переориентацией кристаллитов в процессе термообработки, как это предполагали ранее в работе [6].

Не могут подобным образом изменить соотношение интенсивностей рефлексов и типично отжиговые явления в кристаллитах, сопровождающиеся обычно совершенствованием кристаллической упаковки, что проявляется в уменьшении их экваториальной полуширины и росте интенсивности. В данном случае практически никаких изменений полуширины рефлексов не наблюдается. Кроме того, как показала экспериментальная проверка, отсутствует и увеличение азимутальной разориентации кристаллитов, также приводящей к снижению интенсивности рефлексов.

Кроме изменения в соотношении интенсивностей рефлексов, с ростом $T_{отж}$ в мезофазном состо-

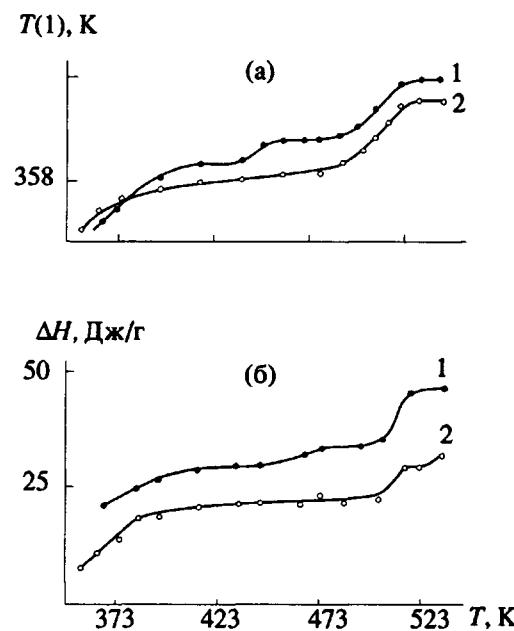


Рис. 2. Зависимости $T(1)$ (а) и теплоты плавления ΔH (б) волокна (1) и изотропной пленки (2) ПФ от температуры отжига.

янии происходит систематическое смещение углового положения рефлекса (110) в сторону больших углов (меньших межплоскостных расстояний), которое составляет $\sim 0.2^\circ$ при увеличении $T_{отж}$ на 100 К.

Таким образом, систематическое уменьшение интенсивности рефлексов (110) и (310), соответствующих γ -модификации ПФ, указывает на то, что в процессе термообработки происходит уменьшение доли кристаллитов данной структуры и, вероятно, формируется еще одна система кристаллитов, отличающаяся по структуре от γ - и α -модификаций, хотя и обладающая дифракционной картиной, близкой к картинам рассеяния γ - и α -кристаллических структур.

Об изменении фазового состава волокон и пленок ПФ с ростом $T_{отж}$ свидетельствуют и данные калориметрии, приведенные на рис. 2. Если бы в процессе отжига происходило только совершенствование структуры кристаллитов γ -модификации (рост размеров кристаллитов, уменьшение концентрации дефектов, снятие микронапряжений), то увеличение теплоты $\Delta H(1)$ и температуры перехода $T(1)$ было бы плавным. Наличие на температурных зависимостях $\Delta H(1)$ и $T(1)$ по крайней мере двух плат в интервале температур 373 - 423 К и 453 - 493 К позволяет предположить, что мезофаза в ПФ является структурно неоднородной. При кристаллизации волокон и пленок из мезоморфного состояния, отожженных в интервале температур 373 - 423 К, формируются преимущественно кристаллиты γ -модификации. Если $T_{отж}$ лежит в интервале температур 453 - 513 К, то доля γ -кристаллической фазы существенно ниже.

Наличие двух типов кристаллитов, существующих в волокнах или пленках ПФ, подтверждается и данными температурной дифрактометрии. Серия дифрактограмм волокна ПФ (предварительно отожженных при 393 К) при различных температурах приведена на рис. 3. При повышении температуры от комнатной наблюдается постепенное погасание рефлексов (110) и (310), соответствующих γ -модификации, и смещение их положения в сторону меньших углов (больших межплоскостных расстояний), обусловленное тепловым расширением кристаллитов. При 356 - 360 К эти рефлексы полностью погасают и остаются только рефлексы с угловыми положениями 8.5°; 9.3°; 12.79° и 13.15° (рис. 3, кривая 3). Поскольку время съемки каждой дифракционной кривой составляло около 1 ч, объяснить их наличие на дифрактограммах незавершенностью процесса плавления γ -фазы нельзя. Следовательно, эти рефлексы принадлежат новой структурной модификации. При 365 К на дифрактограммах (рис. 3, кривая 4) остается только рефлекс, соответствующий мезофазе ПФ, что свидетельствует о полном переходе всех кристаллитов в мезоморфное состояние.

Аналогичная последовательность погасания рефлексов характерна и для образцов, отожженных при 493 К (рис. 4), за исключением того, что $T_g(1)$ увеличивается. Плавление новой кристаллической фазы также происходит при несколько более высоких температурах (363 - 368 К). Повышение температур перехода хорошо коррелирует с данными ДСК (рис. 2) и обусловлено не только тем, что с ростом $T_{отж}$ происходит преимущественное формирование новой, более высокотемпературной (а следовательно, более равновесной) кристаллической структуры, но и совершенство-

вание и увеличение продольных размеров кристаллитов обеих фаз. Это в свою очередь указывает на увеличение длины складки или, иными словами, на большую развернутость полимерной цепи. Следует отметить, что разница температур перехода данных фаз невелика и кривые ДСК для данного типа волокна не дают уверенного разрешения их пиков плавления.

Для определения структуры новой кристаллической фазы необходимо установить тип кристаллической ячейки и рассчитать параметры этой ячейки. Прежде всего отметим, что угловое положение меридиональных рефлексов (001) и (002) не зависит от $T_{отж}$, что позволяет предположить неизменность конформации основной цепи, которая имеет *цис-транс*-планарную конформацию с периодом идентичности вдоль цепи 0.486 нм [9].

Экспериментальные значения межплоскостных расстояний d_3 , определенных по положениям экваториальных рефлексов, приведены в табл. 1. С использованием этих данных проведена процедура уточнения (подбора) новых параметров элементарной ячейки. В качестве "стартовых" параметров в процедуре уточнения брали литературные данные для элементарных ячеек α -, β - и γ -модификаций, приведенные в работе [4]. По полученным в процессе уточнения новым значениям параметров ячейки рассчитывали набор межплоскостных расстояний d_p (табл. 1). Если разница $d_p - d_3$ превосходила 0.03 нм (что заведомо превышает максимальную погрешность в определении межплоскостного расстояния), то данный рефлекс, согласно процедуре уточнения, считался непроиндицированным. Используя в качестве стартовых значений параметров ячейки данные для α -формы, не уда-

Таблица 1. Экспериментальные d_3 и расчетные d_p значения межплоскостных расстояний для двух температур отжига

$T_{отж}$, К	Рефлекс, №	d_3 , нм	d_p , нм	$(hkl)^*$	d_p , нм	$(hkl)^*$	d_p , нм	$(hkl)^*$
			α -форма		γ -форма		β -форма	
393	1	1.031	1.029	100	1.032	200	1.017	100
	2	0.936	0.935	010	0.929	010	0.926	010
	3	0.839	—**	—	0.847	110	—**	—
	4	0.692	0.692	110	0.690	210	0.694	110
	5	0.674	—**	—	—	—	0.676	110
493	1	1.010	1.016	100	1.027	200	1.003	100
	2	0.941	0.946	010	0.937	010	0.936	010
	3	0.843	—	—	0.853	110	—	—
	4	0.694	0.692	110	0.692	210	0.695	110
	5	0.672	—**	—	—**	—	0.673	110

* Индексы Миллера рефлексов.

** Рефлекс не индицируется в данной решетке.

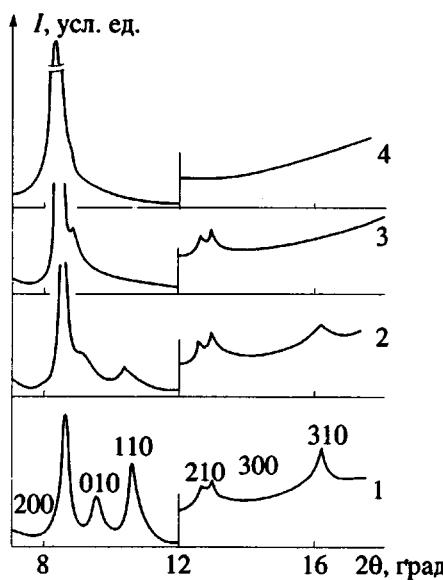


Рис. 3. Дифрактограммы волокна ПФ ($T_{отж} = 393$ К) при 293 (1), 340 (2), 355 (3) и 360 К (4).

ется индицировать рефлексы 3 и 5 (табл. 1), для β -формы выпадает рефлекс 3, для γ -модификации — рефлекс 5. Не удовлетворяет полному набору d , и комбинация решеток, соответствующих ($\alpha + \gamma$)- и ($\alpha + \beta$)-модификациям. Наиболее удачной следует признать комбинацию решеток, соответствующих ($\gamma + \beta$)-фазам.

Уточненные параметры элементарных ячеек для двух кристаллических структур приведены в табл. 2. Их соответствие известным литературным данным вполне удовлетворительное, если учитывать тот факт, что полностью разделить дифракционные картины обеих фаз не удается из-за сильного перекрытия их рефлексов.

Совокупность результатов расчетов параметров ячеек, изменение соотношения интенсивностей рефлексов, данные ДСК и высокотемпературной дифрактометрии позволяют достаточно уверенно утверждать, что известная до сих пор γ -форма представляет собой комбинацию двух типов кристаллитов: γ - и β -форм, причем $T^\beta(1) > T^\gamma(1) > T^\alpha(1)$, а $\Delta H(1) = \Delta H^\gamma(1) + \Delta H^\beta(1)$. Они легко переходят одна в другую. Повторно отжигая волокна или пленки, содержащие преимущественно β -модификацию кристаллитов в интервале температур 393 - 423 К, можно сместить равновесие в сторону преимущественного фор-

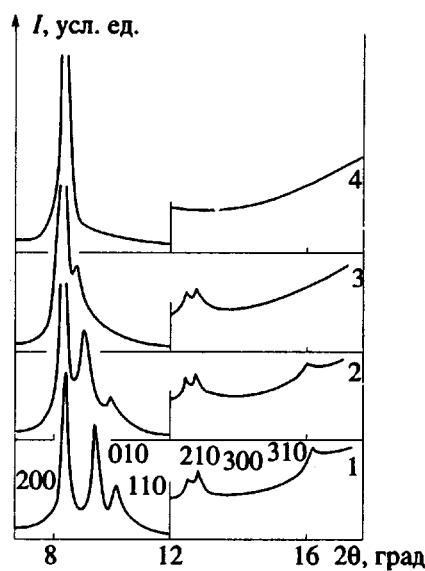


Рис. 4. Дифрактограммы волокна ПФ ($T_{отж} = 493$ К) при 293 (1), 345 (2), 362 (3) и 368 К (4).

мирования кристаллитов γ -модификации. В практическом плане вид дифракционной картины может служить своеобразным тестом на фазовый состав волокна.

Как отмечено выше, кристаллиты β -формы были обнаружены в низкомолекулярных ПФ [4, 5] с $T^\beta(1) = 358 - 369$ К. По параметрам ячейки β -фаза очень близка к α -модификации и отличается несколько большей плотностью кристаллитов и неортогональностью осей a и b элементарной ячейки. Учитывая, что параметр c (вдоль цепи макромолекулы) одинаков для α - и β -кристаллов, можно предположить, что их различие обусловлено конфигурацией атомов боковых групп или их ориентацией относительно основной цепи. Более того, можно предположить, что увеличение длины бокового обрамления должно приводить к все более отчетливой разнице в структуре таких полиморфных форм. Возможности для проявления этих состояний реализуются (при достаточной подвижности всей цепи и боковых обрамлений) в мезофазе. Само мезофазное состояние в гибкоцепных мезофазных полимерах, частным случаем которых является полигибис-трифторметоксифосфазен, может совершать ряд последовательных структурных переходов в интервале температур $T(1) - T_{\text{пп}}$, хотя теплоты

Таблица 2. Значения параметров элементарных ячеек ПФ

$T_{отж}$, К	a , нм	b , нм	c , нм	γ , град	a , нм	b , нм	c , нм	γ , град
	γ -форма				β -форма			
393	2.064	0.929	0.486	90	1.017	0.926	0.486	91
493	2.054	0.937	0.486	90	1.003	0.936	0.486	91
Из работы [4]	2.060	0.940	0.486	90	1.003	0.937	0.486	91

этих переходов настолько невелики, что не идентифицируются методом ДСК.

В обобщенном виде схему фазовых переходов мезофазного ПФ, реализация которых возможна в температурном ряду, можно представить так, как это показано на рис. 5.

Не исключено, что различия в структуре мезофазного состояния обусловлено не только разной конформацией боковых групп, но и существенно разной степенью распрямленности полимера. Так, в температурной области существования мезофазы вблизи точки изотропизации, реализуется двумерная псевдогексагональная упаковка цепей [4, 5], конформация которых близка к выпрямленной (мезофаза δ_2 с выпрямленными цепями (МВЦ)). При относительно небольших перегревах выше точки $T(1)$ наблюдается, как установлено [6], слоевая псевдоорторомбическая упаковка сложенных макромолекул полимера (мезофаза δ_1 со сложенными цепями (МСЦ)).

Наиболее вероятно, что в кристаллитах γ -модификации будет реализовываться структура, для которой характерна развернутая ориентация боковых групп и сильная анизометрия всей цепи. При нагревании выше $T(1)$ эти кристаллиты переходят в мезофазу δ_1 (МСЦ), имеющую слоевую псевдоорторомбическую упаковку [6].

Дальнейшее увеличение температуры приводит (за счет увеличения подвижности) к изменению расположения боковых групп. При этом наблюдается переход в псевдогексагональную упаковку цепей полимера [4, 5]. В мезофазе δ_2 (МВЦ) боковые цепи должны быть более симметричными за счет некоторого "поджатия" их к оставам макромолекул, (т.е. за счет переориентации относительно основной цепи) и преодоления сил отталкивания заряженными CF_3 -группами от атомов основной цепи.

Если закалить ПФ из мезофазы δ_2 до температур, меньших температуры кристаллизации γ -кристаллитов, то боковые группы не будут успевать перестраиваться (распрямляться) и из мезофазы δ_2 образуются β -кристаллиты, которые имеют более плотную упаковку [4], состоящие из развернутых цепей (КВЦ), и моноклинную ячейку. Последнее обстоятельство связано именно с несимметричным расположением боковых цепей относительно остова макромолекулы.

Если вести медленное охлаждение (рис. 5), то боковые группы вновь переходят в развернутое положение и при дальнейшем охлаждении (с любой скоростью) реализуется только γ -модификация (кристаллиты со сложенными цепями, КСЦ).

Влияние кинетики кристаллизации на образование полиморфных структур в поли-бис-феноксифосфазне и поли-бис-4-изопропилфеноксифосфазене отмечено в работах [10 - 12], однако в этих работах не предлагали существования полиморфизма в мезофазном состоянии. Такой подход предложен в работе [13] для полидиэтилсиликсана; авторы работы [13] рассмотрели возможные конформационные наборы для боковых групп с небольшими потенциальными барьерами и примерно одинаковыми по глубине потенциальными ямами. Вполне вероятно, что и для полифосфазенов возможно не два, а большее число конформаций боковых групп, но в данном случае реализуются только две из них.

Отметим, что увеличение длины бокового обрамления должно приводить к увеличению полиморфных структур как в мезоморфном, так и в кристаллическом состоянии. На такую возможность указывают данные работ [14, 15], отмечающие наличие ряда полиморфных структур для ряда поли-бис-феноксифосфазенов.

Формирование в волокнах структуры кристаллитов того или иного типа должно приводить к

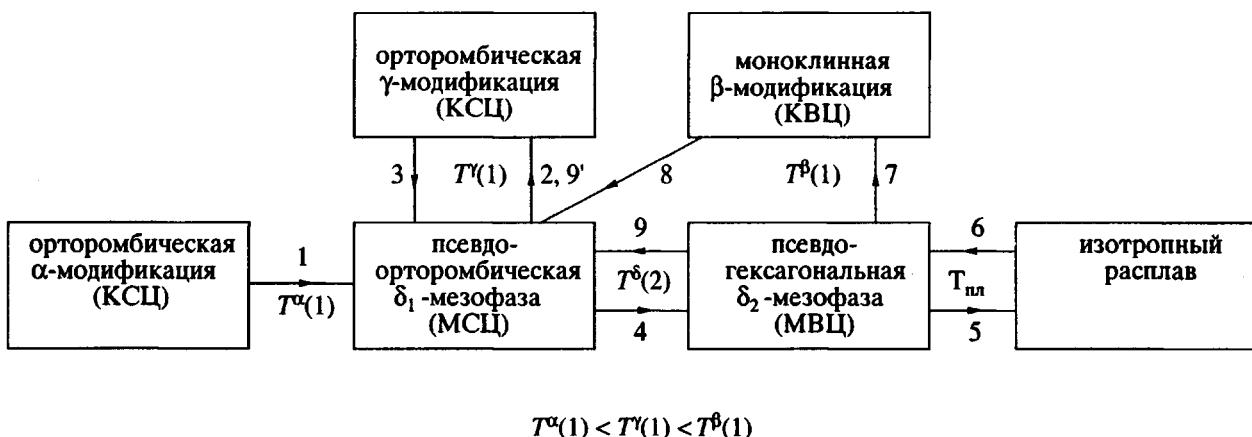


Рис. 5. Схема фазовых переходов ПФ при различных режимах нагревания и охлаждения. 1 – нагревание выше $T^{\alpha}(1)$, но ниже $T^{\delta}(2)$; 2 – охлаждение до 293 К с любой скоростью; 3 – нагревание выше $T^{\gamma}(1)$, но ниже $T^{\delta}(2)$; 4 – нагревание выше $T^{\delta}(2)$, но ниже T_{pl} ; 5 – нагревание выше T_{pl} ; 6 – охлаждение ниже T_{pl} ; 7 – быстрое охлаждение до 293 К; 8 – нагревание выше $T^{\beta}(1)$, но ниже $T^{\delta}(2)$; 9 – медленное охлаждение ниже $T^{\delta}(2)$, но выше $T(1)$; 9' – охлаждение с любой скоростью до 293 К.

росту физико-механических характеристик этих изделий. В данном случае имеет место ситуация, аналогичная для ПЭ, полученного зонной вытяжкой, в котором наличие КВЦ позволяет реализовывать модуль упругости, близкие к теоретическим для олефиновой ($-\text{CH}_2-$)_n цепочки [16].

Наличие по крайней мере двух мезоморфных состояний ПФ и способность кристаллизоваться из них в различные полиморфные структуры имеет практическое значение. Как отмечено выше, по виду дифракционной картины можно определять температурный диапазон, в котором находилось волокно в процессе ориентационной вытяжки выше $T(1)$. Хотя такой процесс ведут вблизи T_m (переход мезофаза–расплав), контроль за температурой, при которой идет основной процесс формирования структуры (кристаллизации), чрезвычайно важен. Кроме того, важна и скорость охлаждения волокна в процессе формования, поскольку процессы кристаллизации мезофазы из каждого структурного состояния имеют свои характерные временные параметры.

Таким образом, установлено, что в процессе кристаллизации высокомолекулярного ПФ из мезофазного состояния возможно формирование новой полиморфной структуры полимера – β -моноклинной модификации, ранее обнаруженной только для низкомолекулярных членов этого гомологического ряда, и предложена схема фазовых переходов в ПФ, согласно которой возможно существование двух полиморфных форм в мезофазе, различающихся складчатой и развернутой конформацией цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wunderlich B., Grebowicz J. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60/61. P. 1.
2. Wunderlich B., Muiler M., Grebowicz J., Bauer H. // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 87. P. 1.
3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
4. Kojima M., Magill J.H. // *Makromolek. Chem.* 1985. B. 26. N. 13. S. 1971.
5. Kojima M., Kluge W., Magill J.H. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. N. 8. P. 1421.
6. Antipov E., Kuptsov S., Kulichikhin V., Tur D., Plate N. // *Makromolek. Chem., Macromolec. Symp.* 1989. V. 26. P. 69.
7. Калашник А.Т., Рудинская Т.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.
8. Tur D., Minosjants I., Lenendina O., Larina N., Korshak V. // *Acta Polymerica*. 1982. V. 33. N. 10. P. 598.
9. Мезоморфная структура в полифосфазенах. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир. 1981.
10. Kojima M., Magill J.H. // *Polymer*. 1989. V. 30. N. 10. P. 185.
11. Kojima M., Sun D.C., Magill J.H. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. N. 5. P. 1047.
12. Mail S.V. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1987. V. 8. N. 1. P. 43.
13. Miller K.J., Grebowicz J., Wesson J.P., Wunderlich B. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. N. 3. P. 849.
14. Comez M.A., Marco C., Fatou J.G., Haddon R.C., Chichester-Hicks S., Bowmer T.N. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. N. 12. P. 3276.
15. Bowmer T.N., Haddon R.C., Chichester-Hicks S., Gomez M.A., Marco C., Fatou J.C. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. N. 17. P. 4827.
16. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиферри А., Уорда Н. Л.: Химия. 1983.

Polymorphism in Mesophase Flexible-Chain Poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene

S. A. Kuptsov*, L. K. Golova**, A. N. Zadorin***, N. P. Kruchinin**, N. V. Vasil'eva**, G. Ya. Rudinskaya**, D. R. Tur****, and E. M. Antipov***

**Lenin State Pedagogical University, Moscow, Ul. M. Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia*

***Khimvolokno Scientific Industrial Association, Ul. Kolontsova 5, Mytishchi, 141009 Russia*

****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 effect of conditions of mesophase state annealing of poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene fibers and films on their structure was studied by X-ray and differential scanning calorimetry methods. A new crystalline modification, which is structurally close to the β -form typical of low-molecular poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazenes was found. We propose a scheme of phase transitions in the thermotropic flexible-chain polymer, and suggest the existence of two types of mesomorphic structures with folded and unfolded conformations of mesophase organopollyphosphazene chains.