

УДК 541.64:536.6

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

© 1995 г. В. Е. Древаль*, Э. И. Френкин*, Д. Р. Тур**, В. Г. Куличихин**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева 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 22.02.94 г.

Методом объемной дилатометрии изучены фазовые переходы и теплофизические характеристики поли-бис-трифтортоксифосфазена. Обнаружено повышение температуры перехода T_1 полимера из кристаллического состояния в мезофазу и резкое расширение области существования мезофазы с ростом давления. При этом энталпия и энтропия перехода при T_1 поникаются, что указывает на упорядочение мезофазы при повышении давления. Коэффициент теплового расширения и сжимаемость растут при переходе из кристаллического в мезоморфное состояние. Высокие давления приводят к снижению теплового расширения и сжимаемости мезофазы по сравнению с кристаллическим полимером. Показано, что при небольших давлениях термическое расширение и сжимаемость мезофазы полимера по порядку величины близки к соответствующим значениям для расплава полиэтилена.

Исследование теплофизических характеристик аморфных и кристаллических полимеров при атмосферном и повышенном давлениях является важным и традиционным направлением физики полимеров [1 - 4]. Появление термотропных ЖК-полимеров вызвало новую волну экспериментального интереса к этой проблеме [5 - 15]. Действительно, невозможно предсказать априори P - V - T -свойства необычайной анизотропной структуры, характеризуемой, как правило, только ориентационным упорядочением. Для этих работ характерно сочетание термодинамического и структурного подходов, например дилатометрии под давлением, ДТА и рентгенографии [8, 11, 12, 14, 15]. Основной результат состоит в том, что высокие давления могут значительно влиять на температуры переходов таких полимеров, приводя к изменению их фазовой диаграммы. Они могут вызывать появление новой кристаллической модификации в твердом состоянии и изменять характер мезофазы. Кроме того, ЖК-полимеры могут улучшать свои механические свойства после пребывания под давлением.

Наряду с этим большой научный интерес представляет новый класс мезоморфных полимеров, не содержащих мезогенных групп: полиорганосилоксанов, полиорганофосфазенов [16], полисилметиленов [17] и др. Для этих полимеров типично наличие в мезоморфном состоянии не только ориентационного, но и позиционного упорядочения, как правило "приходящего" из кристаллического состояния (кристалл и мезофаза имеют одну и ту же кристаллографическую сингонию).

Причины такого поведения гибких или в ряде случаев полужестких цепей еще недостаточно ясны, хотя не исключено их эффективное увеличение жесткости в блоке за счет контраста взаимодействий элементоорганических основных цепей и боковых заместителей. Наиболее ярко такой контраст наблюдается для поли-бис-трифтортоксифосфазена (ПТФЭФ), который в широкой области температур (~90 - 250°C) существует в мезоморфном состоянии. Знание взаимосвязи давление-объем-температура для этого полимера представляется принципиально важным для понимания эволюции структуры и теплофизических свойств при варьировании термодинамических параметров всего столь необычного класса мезоморфных полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию теплофизических свойств ПТФЭФ при изменении в широких интервалах давления и температурах, охватывающих кристаллическое, мезофазное и изотропное состояние данного полимера. Поскольку это фактически первая работа по P - V - T -свойствам ПТФЭФ, мы будем сопоставлять его поведение с поведением в аналогичных условиях линейного ПЭ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый полимер имел $M \sim 6 \times 10^6$ узкое ММР ($M_w/M_n = 1.2$) и высокую композиционную однородность (доля дефектных звеньев ~0.1%). Исследование проводили на дилатометре высоких давлений плунжерного типа [18, 19]. Исходные

образцы (таблетки) получали прессованием ПТФЭФ в изотропном состоянии в рабочем узле прибора при 250 - 260°C. Затем их выдерживали под давлением 50 МПа в течение 15 мин, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 4 - 5 ч. В активном эксперименте измеряли температурную зависимость удельного объема полимера в изобарических условиях при скорости нагревания 1 град/мин и давлениях до 700 МПа. Увеличение времени нагревания до 30 мин при фиксированной температуре и постоянном давлении в твердом и мезоморфном состояниях не влияло на значение удельного объема. Погрешность измерения удельного объема составляла $(1 - 2) \times 10^{-3}$ см³/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПТФЭФ при обычных условиях является высококристаллическим полимером. При его охлаждении из мезофазы он легко кристаллизуется с образованием γ -орторомбической решетки, причем степень кристалличности полимера приближается к 100% [16, 20].

Рис. 1 демонстрирует зависимость удельного объема V от температуры при разных давлениях p . Кривая при атмосферном давлении построена по данным работы [21]. Как и в случае обычных кристаллических полимеров, удельный объем ПТФЭФ претерпевает скачкообразное изменение при плавлении его кристаллической фазы, после которого он переходит в мезоморфное состояние. При атмосферном давлении дальнейшее повышение температуры приводит к еще одному скачкообразному возрастанию удельного объема при переходе ПТФЭФ в изотропное состояние. Этим двум переходам соответствуют температуры T_1 и T_u , равные ~91 и 247°C. За температуры этих переходов принимали точку пересечения восходящих ветвей и линейных участков температурной зависимости удельного объема.

Повышение давления приводит к сдвигу наблюдавшихся переходов в область более высоких температур. При этом более чувствительным к действию давления оказывается переход из мезоморфного в изотропное состояние. Так, если повышение давления от атмосферного до 50 МПа вызывает рост температуры перехода в мезоморфное состояние на ~15°C, то температура изотропизации смещается при этом в область, лежащую выше 300°C, которая в настоящей работе не была исследована. Таким образом, увеличение давления расширяет температурную область существования мезофазы ПТФЭФ главным образом за счет резкого повышения температуры изотропизации.

По-видимому, такое поведение обусловлено меньшим структурным различием изотропного и мезоморфного состояния, нежели кристаллического и мезоморфного. В пользу этого свидетель-

ствует то, что, как следует из данных [20, 22], при атмосферном давлении энталпия перехода ПТФЭФ из мезоморфной в изотропную фазу в ~7 - 9 раз меньше ее значений при переходе из кристаллической в мезоморфную фазу. Отсюда, как показывают соответствующие расчеты, энтропия перехода в изотропную фазу в ~10 - 13 раз меньше энтропии перехода из кристаллической в мезоморфную фазу. По мнению автора работы [23], структура изотропного расплава ПТФЭФ на микроуровне также сохраняет основные черты стро-

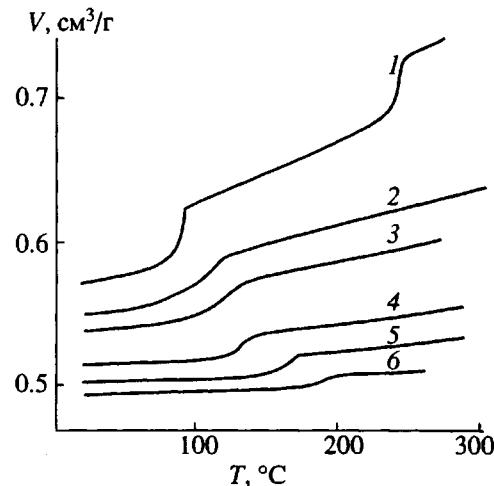


Рис. 1. Зависимость удельного объема V от температуры при $p = 0.1$ (1) (атмосферное давление), 50 (2), 100 (3), 200 (4), 400 (5) и 700 МПа (6).

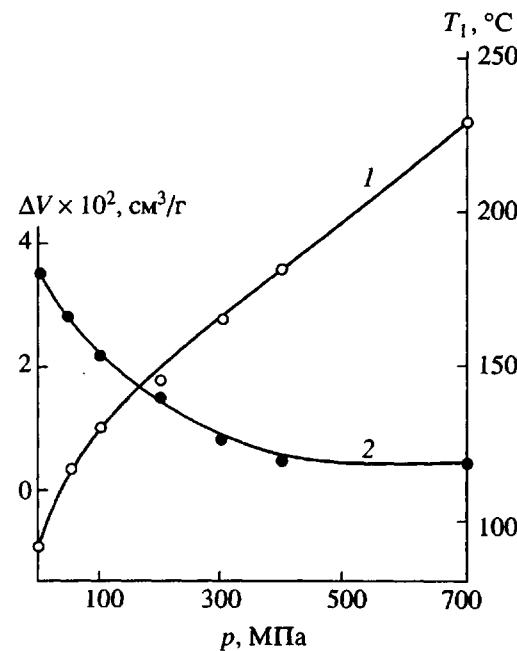


Рис. 2. Зависимость от давления температуры перехода из кристаллической фазы в мезофазу T_1 (1) и изменения удельного объема ΔV при этом переходе (2).

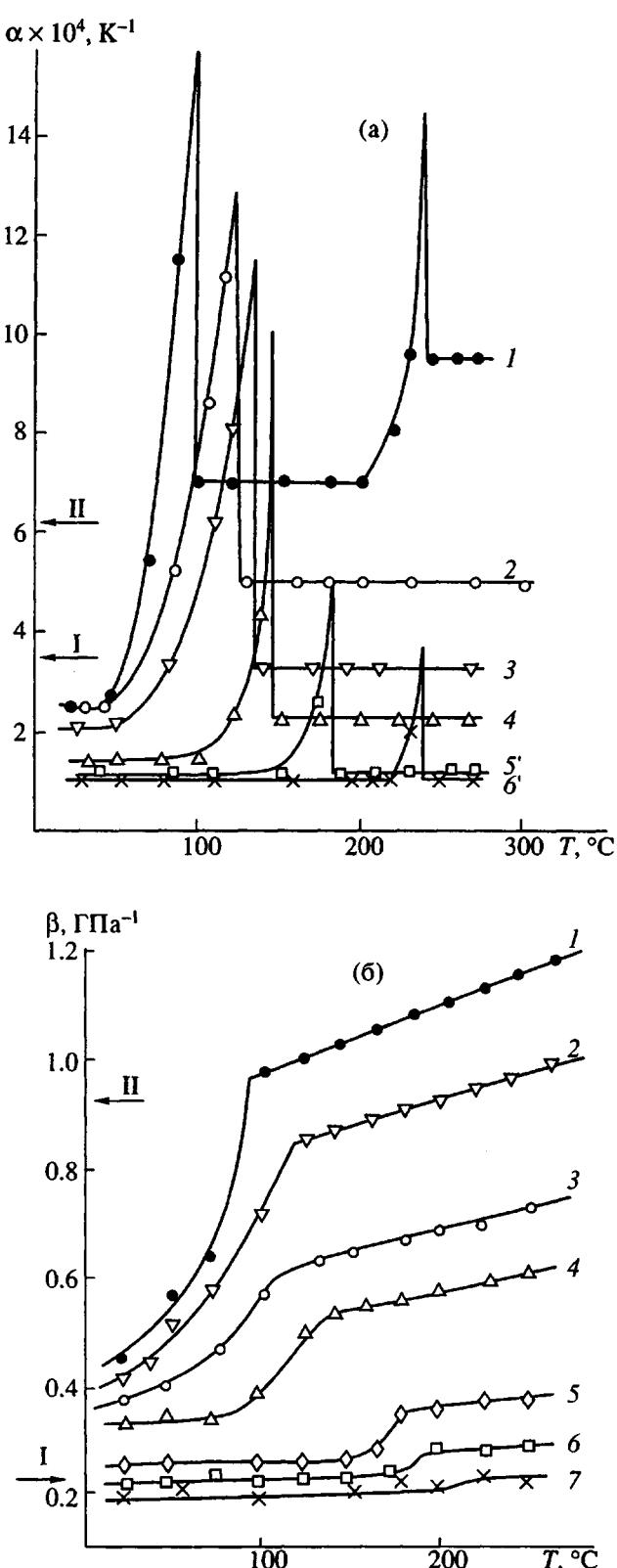


Рис. 3. Зависимость от температуры коэффициента объемного теплового расширения α (а) и сжимаемости β (б) от температуры при $p = 0.1$ (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4), 300 (5), 400 (5'), 700 (6'), 650 МПа (7). Стрелки у оси ординат соответствуют величинам α или β для ПЭ в кристаллическом состоянии (I) и в сплаве (II).

ения мезофазы, отличаясь свернутой конформацией макромолекул.

На рис. 2 показано повышение температуры перехода ПТФЭФ из кристаллического в мезоморфное состояние с давлением. В начальной области давлений до ~ 100 МПа величина dT_1/dp оказывается равной 4.0×10^{-1} град/МПа. При этом значение параметра dT_1/dp для ПТФЭФ оказывается близким к величине $dT_{\text{пл}}/dp$ для плавления ПЭ, которая в начальной области давлений равна 3.56×10^{-1} град/МПа [4]. Однако, как видно из рис. 2, при более высоких давлениях параметр dT_1/dp уменьшается и достигает величины 1.7×10^{-1} град/МПа. Это значение близко к тангенсу наклона зависимости температуры плавления от давления для многих гибкоцепных кристаллических полимеров [4].

В самом общем смысле увеличение T_1 ПТФЭФ с ростом давления, по-видимому, обусловлено увеличением плотности энергии когезии полимера по мере его сжатия.

Одновременно с увеличением давления происходит изменение величины скачка удельного объема ΔV при переходе из кристаллического в мезоморфное состояние (рис. 2). При этом величина ΔV значительно понижается в области давлений до 400 МПа, а при больших p остается приблизительно постоянной. В целом, как видно из рис. 1, увеличение давления выше 400 МПа в значительной мере устраняют различие зависимостей удельного объема от температуры выше и ниже температуры перехода в мезофазу.

На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} (dV/dT)_p$, рассчитанная при разных давлениях по данным рис. 1. При этом наблюдается скачкообразное возрастание α при переходе ПТФЭФ из кристаллического в менее упорядоченное мезоморфное, а там, где было достигнуто изотропное состояние (при атмосферном давлении), то при переходе в это состояние. Эти переходы сопровождаются экстремальным изменением α в областях T_1 и T_{ii} . По аналогии с подобным экстремальным ходом α при плавлении обычных полимеров такое изменение для ПТФЭФ в области T_1 может быть обусловлено его поликристалличностью, приводящей к переходу кристаллитов разного размера в мезоморфное состояние при несколько отличных температурах. В результате этого в ПТФЭФ в области плавления наряду с кристаллической фазой при нагревании может накапливаться мезофаза, обладающая большими величинами удельного объема и α . После завершения перехода в мезоморфное состояние величина α определяется только расширением мезофазы. Учитывая полидоменный характер мезофазы ПТФЭФ с доменами разных размеров [16, 22],

сходным образом может быть объяснено и экстремальное изменение α при переходе полимера в изотропное состояние.

В изученном интервале температур в пределах каждого из фазовых состояний ПТФЭФ величина α остается практически неизменной. При атмосферном давлении переход ПТФЭФ в мезофазу приводит к примерно трехкратному увеличению α (от 2.4×10^{-4} до $7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Дальнейшее нагревание и переход из мезоморфного в изотропное состояние сопровождается меньшим возрастанием α (до $9.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), т.е. увеличением лишь в ~1.3 раза. Рост давления способствует значительному понижению α , особенно в случае мезофазы. Так, повышение давления до 400 - 700 МПа уменьшает α кристаллической фазы в ~2.5 раза, в мезоморфной в ~7 раз. При этом величины α обеих фаз приближаются к $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, однако сам переход между этими двумя фазами сохраняется вплоть до давления 700 МПа.

На рис. 3а на оси ординат, по данным работ [24, 25] указаны стрелками величины α для ПЭ в кристаллическом и изотропном состояниях при атмосферном давлении. При этом величина α кристаллического ПТФЭФ оказывается на ~40% меньше коэффициента объемного теплового расширения ПЭ. Такое отличие возможно обусловлено меньшей степенью кристалличности ПЭВП по сравнению с ПТФЭФ. В случае мезофазы коэффициент объемного теплового расширения ПТФЭФ близок к α для расплава ПЭ. В целом же переход ПТФЭФ из кристаллического в изотропное состояние приводит к более сильному (в ~3.7 раза) изменению α , чем в случае плавления ПЭВП, когда α изменяется в ~1.8 раза.

На рис. 3б приведена температурная зависимость сжимаемости ПТФЭФ $\beta = -\frac{1}{V}(dV/dp)_T$, рассчитанная по данным рис. 1. Результаты при атмосферном давлении были найдены путем линейной экстраполяции зависимости $\frac{1}{\beta}(p)$ на $p = 0.1 \text{ МПа}$.

По этой причине они имеют приближенный характер. Приведенные данные охватывают области кристаллического и мезоморфного состояний ПТФЭФ. Видно, что его переход из первого во второе состояние сопровождается появлением изломов на зависимостях $\beta-T$. Как и в случае α и по сходным причинам, температуре перехода из кристаллического в мезоморфное состояние должно соответствовать экстремальное изменение β , известное и для случая плавления кристаллических полимеров. Однако такое изменение β не наблюдалось, возможно, из-за слишком широкого шага изменения давления, использованного в настоящей работе.

Величины β , особенно в мезофазном состоянии и области относительно низких давлений, не-

сколько возрастают с повышением температуры, что известно и для других полимеров [2]. Увеличение давления понижает β (особенно в случае мезоморфного состояния) и ослабляет его зависимость от температуры. Так, рост давления от атмосферного до 650 МПа приводит к понижению β кристаллического ПТФЭФ от $\sim 4.3 \times 10^{-1}$ до $\sim 2 \times 10^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$, т.е. в ~2 раза. Однако при таком же изменении давления сжимаемость мезофазы понижается уже в ~6 раз.

Из сравнения с β для ПЭ при атмосферном давлении, которые указаны стрелками на оси ординат, по данным работ [24, 25], следует, что в этом случае сжимаемость ПТФЭФ в кристаллическом состоянии в ~2 раза выше, чем кристаллического ПЭ. Сжимаемость мезофазы ПТФЭФ в тех же условиях оказывается близкой к сжимаемости расплава ПЭ.

Важной теплофизической характеристикой полимеров является их модуль объемного сжатия $K_V = 1/\beta$, который приведен для ПТФЭФ как функция давления на рис. 4. Видно, что в кристаллическом состоянии при 30°C , т.е. при значительном удалении от T_g , наблюдается линейное повышение K_V при всех давлениях вплоть до $p = 600 \text{ МПа}$. Близкая к линейной или линейная зависимость K_V от p известна и для других кристаллических, а также аморфных полимеров [1, 2]. Это подтверждается данными для ПЭ при комнатной температуре и

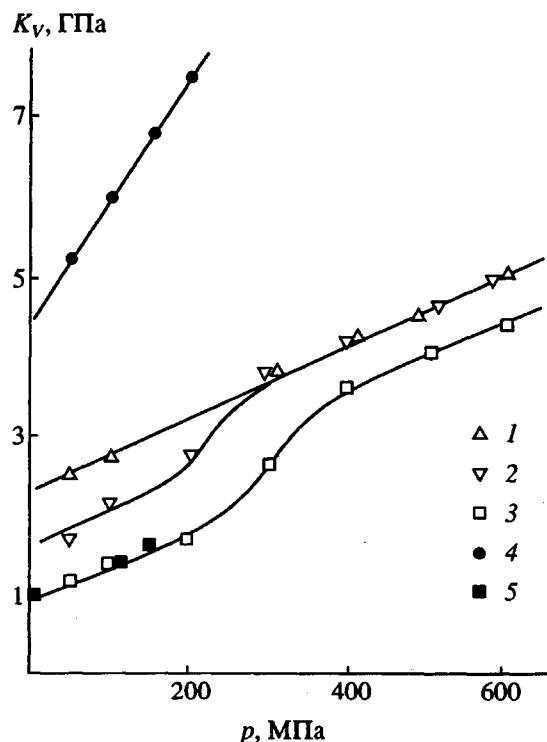


Рис. 4. Зависимость модуля объемного сжатия от давления ПТФЭФ (1-3) и ПЭ (4,5) при 30°C (1), 75°C (2), 220°C (3), 20°C (4) и 175°C (5).

175°C по результатам работы [2]. Выше температуры перехода в мезоморфное состояние ПТФЭФ также демонстрирует линейное возрастание K_V с давлением, но в ограниченном диапазоне p . При этом величина K_V мезофазы при атмосферном давлении в ~2 раза меньше K_V кристаллической фазы ПТФЭФ.

На рис. 4 привлекает внимание то, что при температурах, отвечающих области плавления ПТФЭФ (75°C), или мезоморфному состоянию полимера (220°C) наблюдается S-образное изменение модуля K_V с давлением. В первом случае пониженные значения модуля K_V при относительно небольших давлениях обусловлены, очевидно, упомянутыми выше процессами предплавления и накопления мезофазы. При этом повышение давления, увеличивая температуру плавления ПТФЭФ, ослабляют их проявление. В результате при давлениях выше ~300 МПа величины K_V при 75°C быстро возрастают и затем практически совпадают с K_V при 30°C.

Во втором случае меньшие, чем при 30 - 75°C значения модуля K_V наблюдаются при всех давлениях. Однако в области ~250 - 400 МПа происходит быстрое увеличение K_V , после чего он изменяется по прямой, параллельной прямой $K_V - p$ при 30°C, но расположенной ниже ее. Заметим, что в рамках представлений физики твердого тела [3] тангенс угла наклона прямой $K_V - p$ равен удвоенному значению параметра γ_L , который является составляющей параметра Грюнайзена и отражает ангармонизм межцепных колебаний макромолекул, обусловленных их взаимодействием. В данном случае для K_V при 30°C, а также в областях линейной зависимости $K_V - p$ при 220°C, параметр γ_L имеет одинаковое значение, равное 4.6. Другими словами, в упомянутых случаях имеет место одинаковый характер межмолекулярного взаимодействия, не зависящий от фазового состояния ПТФЭФ и от давления. В целом наблюдавшие изменения модуля K_V мезофазы, по-видимому, связаны с изменением структуры ПТФЭФ под влиянием давления и переходом ее в новое структурное состояние при $p \geq 400$ МПа.

Сопоставление данных по коэффициенту объемного теплового расширения, сжимаемости и модулю объемного сжатия ПТФЭФ и ПЭ показывает, что для них в кристаллическом состоянии при атмосферном давлении величины α отличаются сравнительно мало. В то же время ПТФЭФ легче сжимается и обладает меньшими значениями K_V как при атмосферном, так и повышенном давлении. Однако в мезоморфном состоянии теплофизические характеристики ПФ близки к соответствующим характеристикам расплава ПЭ при давлениях по крайней мере до 150 МПа.

Такое поведение ПТФЭФ по сравнению с ПЭ обусловлено, очевидно, разным строением макромолекул этих полимеров, приводящим к раз-

ной плотности молекулярной упаковки. В отличие от ПЭВП поли-бис-трифторметоксифосфазен содержит два объемных заместителя $\text{OC}\text{H}_2\text{CF}_3$ на каждое достаточно короткое мономерное звено цепи. Наличие в каждом из них трех электроотрицательных атомов фтора должно ослаблять межмолекулярное взаимодействие в полимере. В результате γ -орторомбическая ячейка решетки ПТФЭФ с ее размерами $a = 20.6$ Å, $b = 9.40$ Å и $c = 4.86$ Å значительно больше орторомбической ячейки ПЭ ($a = 4.94$ Å; $b = 7.42$ Å, $c = 2.54$ Å) [4].

Расчет коэффициента молекулярной упаковки для ПТФЭФ при 30°C как $k = N_A V_B / (M/d)$ [26], где V_B – собственный (ван-дер-ваальсов) объем звена; M и d – молекулярная масса звена и плотность полимера; N_A – число Авогадро, показывает, что его величина равна 0.62. Это значительно меньше коэффициента молекулярной упаковки ПЭ, который в зависимости от степени кристалличности полимера лежит в интервале 0.70 - 0.74 [26]. Таким образом, ПТФЭФ в кристаллическом состоянии обладает более рыхлой молекулярной упаковкой, чем ПЭ, и следствием этого, а также пониженного межцепного взаимодействия, является его более высокая сжимаемость.

Элементарную ячейку мезофазы ПТФЭФ можно представить как видоизмененную орторомбическую ячейку с ориентационным порядком вдоль развернутых цепей и отсутствием трансляционного порядка в этом направлении [22, 23]. Ячейка обладает также высоким трансляционным порядком вдоль одного из кристаллографических направлений, и лишь паракристаллическим порядком вдоль ортогонального направления в базисной плоскости. Фактически мезофаза ПТФЭФ имеет слоевую лабильную структуру с частичной ротационной разупорядоченностью цепей. По-видимому, такой характер ячейки мезофазы ПТФЭФ приводит к тому, что рыхлость ее молекулярной упаковки и слабое межцепное взаимодействие сближают ее теплофизические характеристики с соответствующими характеристиками изотропного расплава ПЭ. В пользу такого предположения свидетельствует и то, что по нашим оценкам, коэффициент молекулярной упаковки ПТФЭФ при атмосферном давлении и температуре на несколько градусов выше температуры перехода в мезоморфное состояние и равен 0.562, а для расплава ПЭ в области температуры плавления – 0.590.

В связи с возможными структурными превращениями ПТФЭФ под давлением представляет интерес рассмотреть некоторые термодинамические характеристики полимера в их зависимости от давления. На рис. 5 приведена зависимость от давления отношения α/β , которое в соответствии с термодинамикой [2, 3] равно производной энтропии S по объему в изотермических условиях, т.е. $\alpha/\beta = (dS/dV)_T$.

Видно, что для кристаллического состояния ПТФЭФ при 30°C отношение α/β не зависит от давления и равно 0.57 МПа/град. В случае мезоморфного состояния при 220°C величина α/β сначала понижается с увеличением давления, а затем при $p > 100 - 150$ МПа достигает постоянного значения, равного 0.43 МПа/град, т.е. сравнительно близкого по величине к α/β кристаллического ПТФЭФ. Как уже отмечено выше, α в пределах каждого фазового состояния ПТФЭФ остается практически постоянным, а β претерпевает небольшие изменения в пределах 20% в случае мезофазы и при температурах, на 30 - 40°C ниже T_1 . Таким образом, величина α/β в общем случае сравнительно малочувствительна к фазовому состоянию ПТФЭФ и температуре. Это позволяет прогнозировать теплофизические характеристики ПТФЭФ в мезофазе при высоких температурах и давлениях на основе данных, полученных для него в кристаллическом состоянии.

Независимость α/β в изотермических условиях от давления подразумевает независимость этого параметра и от объема. Отсюда вытекает линейное понижение энтропии кристаллического ПТФЭФ, а также его мезофазы при высоких давлениях, с уменьшением удельного объема. Подобное изменение S известно для стеклообразных и кристаллических полимеров при отсутствии в них структурных превращений под давлением [2]. В этом случае изменение S при сжатии ПТФЭФ по аналогии с кристаллическими телами [3] обусловлено изменением амплитуды и частоты колебаний составляющих их атомов, т.е. изменением их колебательной энтропии.

В то же время непостоянство α/β при изменении давления в начальной области его значений для мезофазы ПТФЭФ, а следовательно, и нелинейный характер ее функции $S-V$, отражает, по-видимому, происходящие при этом структурные изменения в полимере. Заметим, что нелинейность зависимости $S-V$ наблюдали ранее при фазовых превращениях ПТФЭ под давлением [2].

Исходя из данных рис. 2, с помощью уравнения Клаузуса-Клапейрона $dT_{\text{пер}}/dp = T_{\text{пер}} \frac{\Delta V}{\Delta H}$, где

$T_{\text{пер}}$ и ΔH – соответственно температура и энтальпия фазового перехода, а ΔV – изменение удельного объема при переходе, были рассчитаны величины ΔH , а отсюда и энтропия $\Delta S = \Delta H/T$, перехода ПТФЭФ из кристаллического в мезоморфное состояние. Величины ΔH и ΔS как функции давления приведены на рис. 6. При их расчете полагали 100%-ную степень кристалличности исследуемых образцов ПТФЭФ, что характерно для них при кристаллизации из мезофазы. Значения ΔH и ΔS при атмосферном давлении в пределах 5 - 10% совпадают с энтальпией и энтропией перехода из кристаллического в мезоморфное состоя-

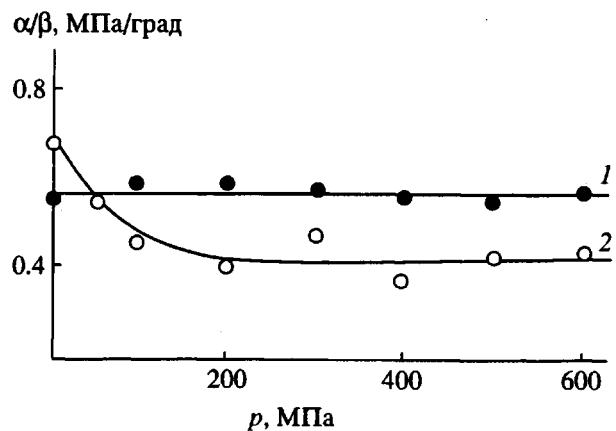


Рис. 5. Зависимость отношения α/β от давления при 30 (1) и 220°C (2).

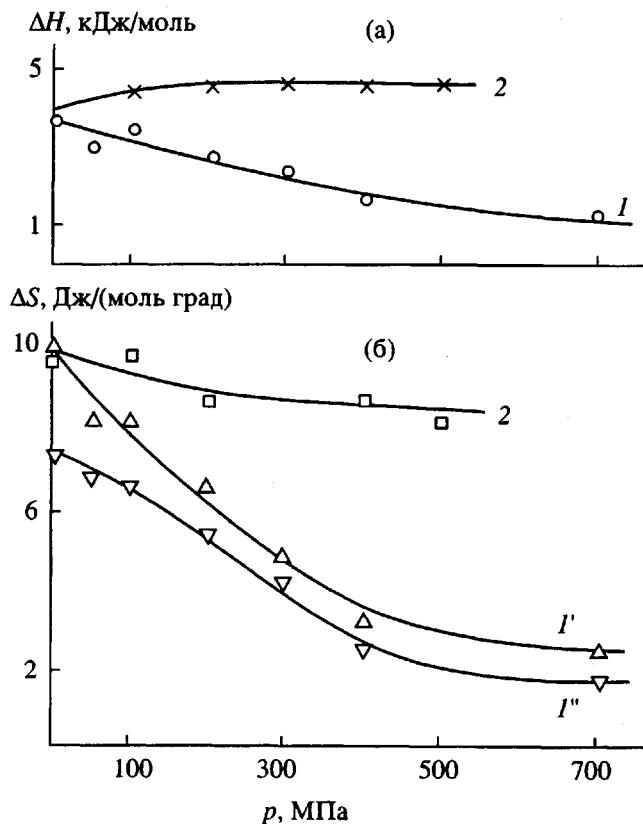


Рис. 6. Зависимость энталпии (а) и энтропии (б) перехода ПТФЭФ в мезофазу (1, 1', 1'') и плавления ПЭ (2), 1 – ΔH , 1' – суммарная энтропия перехода, 1'' – конформационная составляющая энтропии перехода.

ние определенным методом ДСК в работе [22]. Помимо данных для ПТФЭФ, на рис. 6 приведены ΔH и ΔS для плавления ПЭ, полученные авторами работы [27]. Как обычно, для сравнения величин ΔH и ΔS разных полимеров, они рассчитаны на единичную связь главной цепи, т.е. в случае

ПТФЭФ они отнесены к половине моля звена цепи, так как связь $-P=N-$ обладает низким потенциальным барьером вращения.

Согласно работе [28], величина ΔS является суммой конформационной составляющей ΔS_k и величины $\Delta S_v = \alpha_{\text{пер}}(\beta_{\text{пер}}\Delta V)^{-1}$, где $\alpha_{\text{пер}}$ и $\beta_{\text{пер}}$ – значения коэффициента объемного теплового расширения и сжимаемости при $T_{\text{пер}}$. Эта составляющая обусловлена изменением объема при переходе. На рис. 6 приведены для ПТФЭФ как ΔS , так и $\Delta S_k = \Delta S - \Delta S_v$. Видно, что обе энтропийные кривые изменяются с давлением симбатно и различие между ними невелико (~15 - 25%). Таким образом, изменение энтропии при переходе в мезофазу за счет увеличения удельного объема ПТФЭФ не является определяющим, и основную роль играет изменение конформационной составляющей энтропии. Анализ данных работы [27], показывает, что в случае плавления ПЭ наблюдается такое же незначительное различие ΔS и ΔS_k составляющих энтропии.

Переход ПТФЭФ из кристаллического в мезоморфное состояние связан с переходом его макромолекул не в состояние статистического клубка, как в случае ПЭВП, а обусловлен образованием новой, хотя и менее, но упорядоченной фазы. В этой связи удивительным является то, что величина ΔS ПТФЭФ при атмосферном давлении оказывается близка к энтропии плавления ПЭ. Вероятно, близость ΔS ПТФЭФ при его переходе из кристаллического состояния в мезофазу к энтропии плавления ПЭ обусловлена размораживанием подвижности двух боковых заместителей в мономерном звене полимера. Заметим, что эти достаточно длинные боковые заместители присоединены к основной цепи через связь $P-O-C$, которая обладает низким потенциальным барьером вращения, что должно приводить к их высокой подвижности и обогащать конформационный набор цепей мезофазы в целом. Кроме того, энтропия ПТФЭФ должна возрастать за счет большей амплитудной ротационной подвижности и разупорядоченности его цепей в мезофазе [29].

Из рис. 6 видно, что в то время как ΔH и ΔS ПЭ слабо изменяются с давлением, ΔH и ΔS ПТФЭФ значительно убывают с ростом p до ~400 МПа. При более высоких давлениях они остаются почти неизменными. Так как в кристаллическом состоянии структура ПТФЭФ с давлением не меняется, наблюдаемые изменения энтропии отражают, очевидно, изменение состояния только мезофазы, свидетельствуя об увеличении степени ее порядка под давлением вплоть до ~400 МПа.

В целом же все рассмотренные данные свидетельствуют о высокой чувствительности мезофазы ПТФЭФ к приложенному давлению, о расширении температурной области ее существования с ростом давления и о структурной перестройке в этих условиях. При этом можно говорить о двух

областях давлений: до 400 МПа, когда свойства и структура мезофазы резко меняются с давлением, и об области более высоких p . В последнем случае характеристики мезофазы с давлением существенно не меняются. Они оказываются близкими к характеристикам кристаллической фазы ПТФЭФ, но тем не менее отличаются от последних. Детальное исследование нового, высокобарического мезофазного состояния ПТФЭФ предполагается провести в ближайшем будущем.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Ю.Я. Подольскому за методическую помощь при проведении работы и Г.И. Москалевой за активное участие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhateja S.K., Pae K.D. // Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. 1975. V. 13. № 1. P. 77.
2. Айбиндер С.Б., Алксне К.И., Тюнина Э.Л., Лака М.Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1978.
3. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
5. Frenzel J., Rehage G. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 8. S. 1685.
6. Butzbach G., Wendorff J., Zimmermann H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 12. P. 821.
7. Maeda Y., Tanaka Y., Iguchi M., Blumstein // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 138. P. 339.
8. Hsiao B.S., Shaw M.T., Samulski E.T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 543.
9. Wals D.J., Dee T., Woitkowski W. // Polymer. 1989. V. 30. № 8. P. 1467.
10. Green D.I., Orchard G.A.J., Davies G.R., Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2225.
11. Maeda Y. // Thermochim. Acta. 1990. V. 163. № 1. P. 211.
12. Hsiao B.S., Shaw M.T., Samulsky E.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 2. P. 189.
13. Sato S., Saito T., Oyanagi Y. // Kobunshi Robunshu. 1991. V. 48. № 1. P. 57.
14. Maeda Y., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. V. 195. P. 169.
15. Maeda Y., Toriumi H. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 11. S. 3123.
16. Годовский Ю.К., Панков В.С. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 4.
17. Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Волков В.В., Френкин Э.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2135.
18. Matsuoka S., Maxwell B. // J. Polym. Sci. 1958. V. 32. № 124. P. 131.
19. Baer E., Kados J.L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 8. P. 2827.
20. Панков В.С., Литвинов В.М., Дубовик И.И., Слонимский Г.Л., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Кориак В.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
21. Masuo T., Simeone R.L., Magill J.L., Plazek D.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2857.

22. Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Баранчева В.В., Константинов И.И., Антипов Е.М., Древаль В.Е., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1636.
23. Антипов Е.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1990.
24. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. М.: Химия, 1983.
25. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
26. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
27. Hatakeyama T., Hashimoto T., Kanetsu H. // Colloid and Polymer Sci. 1974. V. 252. № 1. P. 15.
28. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
29. Wunderlich B., Moller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. № 6. P. 1.

The Effect of Pressure on Thermophysical Characteristics of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]

V. E. Dreval^{*}, E. I. Frenkin^{*}, D. R. Tur^{**}, and V. G. Kulichikhin^{*}

** 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 phase transitions and thermophysical characteristics of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] were studied by dilatometry. An increase in temperature T of transition from crystalline state of the polymer to mesophase and substantial increase in the temperature range of mesomorphic state under elevated pressure was observed. The enthalpy and entropy of the transition decrease when the pressure increases. In the transition from crystalline to mesomorphic state, the thermal expansion coefficient and compressibility experience increases. High pressure causes a decrease in thermal expansion and compressibility of mesophase and brings those to the values comparable to the characteristics of crystalline polymer. It is shown that at low pressures the thermal expansion and compressibility of polymer mesophase are close to those of polyethylene melt.