

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 9, с. 1593–1597

УДК 541.64:539.199

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА<sup>1</sup>

© 1996 г. А. Е. Грищенко\*, В. Г. Куличихин\*\*, Е. И. Рюмцев\*, Д. Р. Тур\*\*\*, В. К. Турков\*\*\*\*

\*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета  
199164 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

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

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

\*\*\*\*Сыктывкарский государственный университет  
167000 Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

Поступила в редакцию 25.09.95 г.

Методами механических и диэлектрических потерь, фотоупругости и ДЛП исследованы пленки поли-бис-трифторметоксифосфазена. Определены температура стеклования ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), температура перехода в мезоморфное состояние и спонтанного исчезновения ориентационного порядка в поверхностных слоях ( $70^{\circ}\text{C}$ ), температура перехода мезофазы в новую модификацию ( $120^{\circ}\text{C}$ ) и температура изотропизации и перехода полимера в аморфное состояние ( $225^{\circ}\text{C}$ ). Показано, что сегментная оптическая анизотропия поли-бис-трифторметоксифосфазена в блоке в 2 раза выше, чем в растворе. На этой основе сделан вывод о сильном ориентационном взаимодействии молекул полимера, обуславливающем большую термодинамическую жесткость цепей поли-бис-трифторметоксифосфазена в блоке, чем в растворе. Обнаружено, что фрагменты цепей полимера ориентированы преимущественно параллельно поверхности пленок. Оптически анизотропные поверхностные слои имеют толщину около 110 мкм, т.е. в 2–3 раза выше, чем для аморфных карбоценовых полимеров, что свидетельствует о повышенной склонности молекул поли-бис-трифторметоксифосфазена к ориентационному упорядочению.

Полифосфазены – новый тип высокомолекулярных соединений, не содержащих в основной цепи атомов углерода [1–7]. Они являются удобными объектами для изучения фазовых переходов в полимерах в связи с тем, что представляют собой частично кристаллические полимеры и могут переходить в мезоморфные состояния при соответствующих температурах. Способность полигранофосфазенов образовывать мезоморфные фазы в сочетании с отсутствием “классических” мезогенных групп в их молекулярной структуре и сравнительно небольшая термодинамическая жесткость молекулярных цепей [8, 9] делают эти полимеры весьма интересными объектами исследования.

В настоящей работе приводятся результаты исследований поли-бис-трифторметоксифосфазена в блоке методами фотоупругости, ДЛП, механических и диэлектрических потерь.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПТФЭФ синтезировали [7, 10] конденсацией линейного полидихлорфосфазена с 2,2,2-трифторметилом натрия в смеси ТГФ–толуол при комнатной температуре в течение 3 ч в присутствии молекулярных сит. Пленки получали испарением растворителя из растворов ПТФЭФ в этилацетате при комнатной температуре;

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\tg\delta$  измеряли при фиксированной частоте 1592 Гц в области  $-140 \dots +240^{\circ}\text{C}$  [11]. Образец в виде тонкой

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-04316 и 94-03-08816).

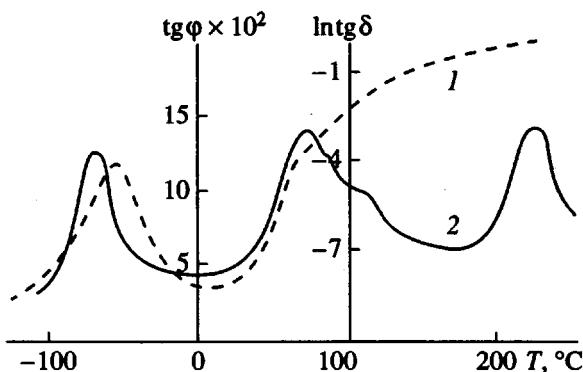


Рис. 1. Температурные зависимости  $\ln \operatorname{tg} \delta$  (1) и  $\operatorname{tg} \phi$  ПТФЭФ (2).

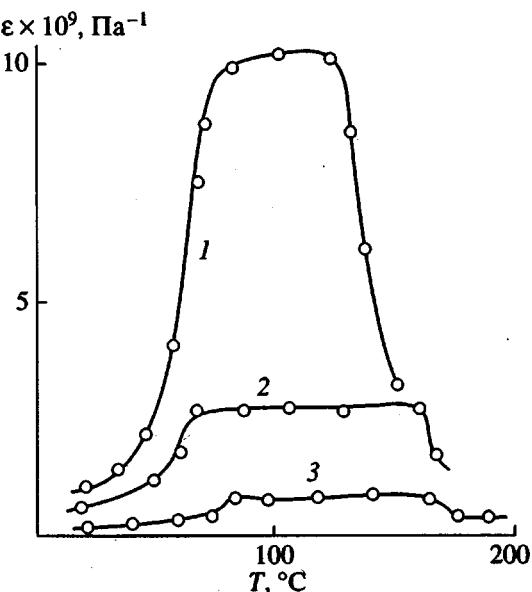


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента фотоупругости  $\varepsilon$  ПТФЭФ при первом (1), втором (2) и третьем нагревании (3).

пленки зажимали между двумя электродами из нержавеющей стали и помещали в термостат. Точность терmostатирования  $\pm 0.5$  К. Для достижения низких температур использовали жидкий азот. Средняя скорость повышения температуры составляла 3 град/мин. Экспериментальная зависимость  $\ln \operatorname{tg} \delta$  от температуры представлена на рис. 1.

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \phi$  измеряли методом свободно затухающих колебаний с использованием торсионного маятника и электронной системы регистрации амплитуды колебаний [12]. Экспериментальная зависимость  $\operatorname{tg} \phi$  от температуры также показана на рис. 1.

Коэффициент фотоупругости  $\varepsilon$  определяли по величине двойного лучепреломления  $\Delta n$ , отнесенной к механическому напряжению, приложен-

ному к образцу:  $\varepsilon = \Delta n / \sigma$ . Величину  $\Delta n$  измеряли с использованием фотоэлектрической регистрации [13, 14]. Зависимость  $\varepsilon$  от температуры представлена на рис. 2.

Свойства поверхностных слоев пленок ПТФЭФ исследовали путем измерения величины  $\Delta n$  в зависимости от угла падения  $i$  света на пленку [13–15]. Ориентацию пленки относительно оптической оси установки осуществляли при помощи лимба, жестко связанного с пленкой. Ось вращения лимба, совпадающая с плоскостью исследуемых пленок, составляла угол  $90^\circ$  с оптической осью установки. На рис. 3 показана зависимость поверхностного двойного лучепреломления  $B$  от толщины исследуемых пленок ПТФЭФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \phi$  (рис. 1) указывает на наличие нескольких областей механической релаксации, обусловленных различными типами молекулярного движения.

Низкотемпературный максимум  $\operatorname{tg} \phi$  при  $-70^\circ\text{C}$  соответствует температуре стеклования ПТФЭФ. В области  $70$ – $110^\circ\text{C}$  наблюдается интенсивный асимметричный максимум, соответствующий температуре плавления и переходу ПТФЭФ в мезоморфное состояние. При этом можно выделить две характерные температуры этого перехода  $-70$  и  $110^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный максимум  $\operatorname{tg} \phi$  при  $220^\circ\text{C}$  соответствует переходу ПТФЭФ в изотропный расплав.

Полученные оценки температурных областей кинетических переходов подтверждаются анализом экспериментальной зависимости логарифма тангенса угла диэлектрических потерь от температуры (рис. 1, кривая 1). Низкотемпературный максимум  $\operatorname{tg} \delta$  характеризует дипольно-сегментальный процесс релаксации. Этот переход соответствует температуре стеклования ПТФЭФ. Некоторое смещение максимума  $\operatorname{tg} \delta$  по сравнению с максимумом  $\operatorname{tg} \phi$  в область более высоких температур объясняется тем, что тангенс угла диэлектрических потерь был измерен на частоте 1592 Гц. По данным разных авторов [16, 17], изменение шкалы времени на десятичный порядок приводит к смещению кажущейся температуры стеклования на 3–7 К, чему соответствуют и результаты настоящей работы.

Наблюдаемые при  $70$ – $110^\circ\text{C}$  эффекты проявляются и при изучении температурной зависимости коэффициента фотоупругости  $\varepsilon$  (рис. 2, кривая 1). Видно, что коэффициент фотоупругости при комнатной температуре мал ( $\sim 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ). При нагревании образца величина  $\varepsilon$  растет, причем особенно резко при  $60^\circ\text{C}$ . При этой температуре

полимер переходит в "воскообразное" состояние. При 130°C коэффициент фотоупругости начинает уменьшаться. При повторных нагреваниях исследуемого образца после охлаждения (кривые 2 и 3) максимальное значение коэффициента фотоупругости  $\epsilon_{\max}$  уменьшается.

Максимальное значение коэффициента фотоупругости при первом нагревании ( $\epsilon_{\max} = 10 \times 10^{-3}$  Па<sup>-1</sup>) позволяет оценить величину оптической анизотропии статистического сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) молекул ПТФЭФ.

Известно, что величина ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) связана с коэффициентом фотоупругости гауссовой молекулярной сетки  $\epsilon$  формулой Куна-Трелоара [18]

$$\epsilon = 2\pi(n^2 + 2)^2 (45kTn)^{-1} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления полимера.

Если для описания механооптических свойств ПТФЭФ в области температур 80–120°C использовать эту модель, то величина ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) оказывается равной  $310 \times 10^{-31}$  м<sup>3</sup>. Она существенно отличается от собственной анизотропии ПТФЭФ, измеренной методом ДЛП в потоке растворов ПТФЭФ в этилацетате ( $\alpha_1 - \alpha_2 = 160 \times 10^{-31}$  м<sup>3</sup> [9]).

Если считать, что значения оптической анизотропии мономерного звена ПТФЭФ  $\Delta a$  и значения проекций мономерного звена на ось молекулы  $\lambda$  в блоке и в растворе совпадают, то величина ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) может служить мерой термодинамической жесткости

$$A = \lambda \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\Delta a} \quad (2)$$

Здесь  $A$  – длина статистического сегмента.

Это позволяет утверждать, что термодинамическая жесткость молекулярных цепей ПТФЭФ в блоке в 2 раза превышает их жесткость в растворе.

Впервые увеличение термодинамической жесткости молекулярных цепей в условиях различного межмолекулярного взаимодействия было отмечено при исследовании гребнеобразных полимеров. Было показано, что в условиях сильно-го ориентационного взаимодействия боковых ветвей их термодинамическая жесткость возрастает [19, 20].

Возвращаясь к полученному в настоящей работе результату, можно сделать вывод, что увеличение в ~2 раза жесткости молекул ПТФЭФ в блоке по сравнению с раствором свидетельствует о сильном ориентационном взаимодействии молекулярных цепей ПТФЭФ. Это является характерной чертой мезоморфного состояния.

Уменьшение величины  $\epsilon$  при нагревании полимера выше 130°C и уменьшение эффективного значения  $\epsilon_{\max}$  при повторных нагреваниях могут быть объяснены образованием доменов, играющих роль физических узлов молекулярной сетки.

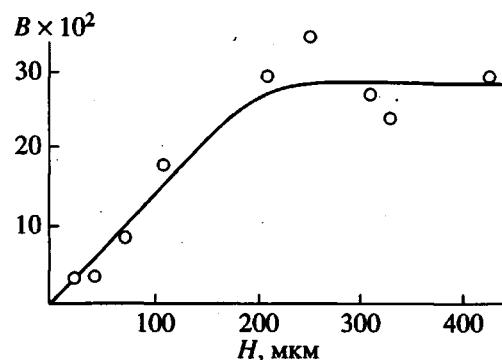


Рис. 3. Зависимость поверхностного двойного лучепреломления  $B$  от толщины пленки  $H$  полис-трифтортексофосфазена.

Это подтверждается и измерениями степени кристалличности ПТФЭФ [6–8], которая для прогретых образцов в несколько раз выше, чем у исходных. Названные процессы должны приводить к уменьшению ММ ветвей, соединяющих узлы сетки, что не позволяет рассматривать их возможные конформации в гауссовом приближении, на котором основывается теория вязкоупругих свойств гибких цепей вообще, и фотоэластического эффекта в частности. В работе [21] показано, что понижение ММ ветвей сетки влечет за собой уменьшение коэффициента фотоупругости. Эффекты, наблюдавшиеся при 130°C (рис. 2) подтверждают высказанную точку зрения.

Полученные результаты свидетельствуют о сложной морфологии ПТФЭФ в блоке.

Рассмотрим результаты исследований поверхностного двойного лучепреломления пленок ПТФЭФ. Известно, что при наклонном прохождении поляризованного света через полимерную пленку возникает разность фаз  $\delta$  между компонентами света, поляризованными во взаимно перпендикулярных плоскостях. Величина  $\delta$  зависит от угла падения  $i$  света на пленку следующим образом [15],

$$\delta = B(1 - \cos 2i), \quad (3)$$

где

$$B = -\frac{\pi N_0 H}{n^3 \lambda} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 S \quad (4)$$

Здесь  $N_0$  – число сегментов в единице объема,  $\lambda$  – длина волны света,  $H$  – толщина пленки,  $S$  – параметр ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей в поверхностных слоях, определяемый соотношением

$$S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5)$$

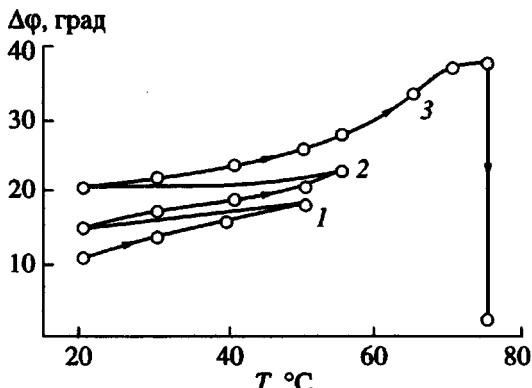


Рис. 4. Зависимость  $\Delta\phi$  ( $\Delta\phi \sim DLP$ ) от температуры для пленки ПТФЭФ ( $H = 208$  мкм) при фиксированном угле падения  $i = 15^\circ$  поляризованного света на пленку. Цифры у кривых соответствуют номерам циклов нагревание—охлаждение.

Здесь  $\theta$  – угол между осью сегмента и нормалью к пленке.

Экспериментальные зависимости  $\delta$  от  $(1 - \cos 2i)$  для пленок разной толщины позволили определить значения поверхностного двойного лучепреломления  $B$ . Зависимость  $B$  от  $H$  представлена на рис. 3. Видно, что для тонких пленок коэффициент  $B$  пропорционален  $H$ , однако с ростом толщины пленки ПТФЭФ величина  $B$  перестает зависеть от  $H$ . При этом зависимость  $B$  от  $H$  достигает насыщения при  $H_0 = 220$  мкм. Если исходить из трехслойной модели полимерной пленки – два поверхностных анизотропных (ориентированных) слоя (толщиной  $2H_a$ ) и внутренний неориентированный (изотропный) слой (толщиной  $H_i$ ), – можно оценить толщину  $H_a$  оптически анизотропного поверхностного слоя. Очевидно, что  $H_a = 0.5 H_0 = 110$  мкм. Эта величина превосходит аналогичные оценки толщины поверхностных слоев аморфных карбоцепных полимеров в 2–3 раза, что является свидетельством повышенной способности мезоморфного ПТФЭФ к ориентации на межфазной границе.

Сегментная оптическая анизотропия молекул ПТФЭФ ( $\alpha_1 - \alpha_2 > 0$ , кроме того, пленки ПТФЭФ различной толщины характеризуются положительными значениями  $B > 0$  (рис. 3)). Приведенные данные и формула (4) позволяют сделать вывод, что  $S < 0$ . Отсюда, исходя из формулы (5), следу-

ет, что  $\cos^2 \theta < 1/3$ . Это указывает на то, что молекулярные фрагменты ПТФЭФ ориентируются в поверхностных слоях преимущественно параллельно поверхности пленок.

Для выяснения деталей поверхностного порядка были исследованы температурные зависимости  $DLP$  при прохождении поляризованного света под фиксированным углом  $i = 15^\circ$  к поверхности

пленки. На рис. 4 представлена зависимость угла поворота компенсатора  $\Delta\phi$  от температуры для пленки ПТФЭФ ( $\Delta\phi$  пропорционален величине двойного лучепреломления  $DLP$ ).

Видно, что при повышении температуры абсолютная величина параметра  $\Delta\phi$  возрастает. При увеличении температуры до  $75^\circ\text{C}$  (в третьем цикле нагревания) величина  $\Delta\phi$  достигает максимума и затем уменьшается практически до нуля.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при нагревании от  $20$  до  $75^\circ\text{C}$  происходит дополнительное спонтанное упорядочение фрагментов цепей ПТФЭФ относительно поверхности пленки. В области  $75^\circ\text{C}$  анизотропные свойства поверхностных слоев исчезают (рис. 4).

Обнаруженная оптическая анизотропия поверхностных слоев есть проявление масштабного эффекта, т.е. наличия градиента физических свойств в полимерных пленках ПТФЭФ вблизи поверхности. Температуру  $75^\circ\text{C}$  можно рассматривать как температуру спонтанного исчезновения ориентационного порядка в поверхностных слоях исследованных пленок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Цветкова В.Н. М.: Мир, 1981. С. 314.
2. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
3. Kojima M., Young S.G., Magill J.H. // Polymer. 1992. V. 33. № 21. P. 4538.
4. Singler R.E., Willingham R.A., Noel C., Bosio L., Atkins E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 510.
5. Cypryk M., Matyjaszewski K., Kojima M., Magill J.H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. P. 39.
6. Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Антипов Е.М., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 486.
7. Tur D.R., Minosjants J.J., Lependina O.L., Larina N.J., Korshak V.V. // Acta Polymerica. 1985. В. 33. № 10. S. 598.
8. Тур Д.Р., Тимофеева Г.И., Тузар З., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
9. Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Тур Д.Р., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 648.
10. Купцов С.А., Голова Л.К., Задорин А.Н., Кручинин Н.П., Васильева Н.В., Рудинская Г.Я., Тур Д.Р., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 541.
11. Турков В.К., Липатников Н.А., Забоева Л.Н., Несторов А.Е., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 499.
12. Грищенко А.Е., Котов Л.Н., Афонин С.Н., Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Ткачева Н.И., Сказка В.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1861.
13. Грищенко А.Е., Ручин А.Е., Королева С.Г., Сказка В.С., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розен-

- берг Б.А., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1384.
14. Богданова Л.М., Грищенко А.Е., Иржак В.И., Николаев В.Я., Розенберг Б.А., Туров С.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1588.
15. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
16. Ferry J. Viscoelastic Properties of Polymers. New York; London: Wiley, 1961.
17. Nielsen L. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
18. Kuhn W., Grun F. // Kolloid Z. 1942. № 101. S. 248.
19. Цветков В.Н., Харди Д., Штеникова И.Н., Корнеева Е.В., Пирогова Г.Ф., Нимраи К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 349.
20. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 9. С. 1674.
21. Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1659.

## Temperature Transitions and Orientational Order in Surface Layers of Poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene

A. E. Grishchenko\*, V. G. Kulichikhin\*\*, E. I. Ryumtsev\*, D. R. Tur\*\*\*, and V. K. Turkov\*\*\*\*

\*Institute of Physics, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 198904 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

\*\*\*\*Syktyvkar State University,  
Oktyabr'skii pr. 55, Syktyvkar, 167000 Russia

**Abstract**—Poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] films were studied using mechanical and dielectric loss spectroscopies, and photoelasticity and birefringence measurements. Glass transition temperature ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), temperature of the transition to mesomorphic state and spontaneous disordering in surface layers ( $70^{\circ}\text{C}$ ), temperature of the transition of mesophase to a new modification ( $120^{\circ}\text{C}$ ), and the temperature of isotropization and transition of the polymer to amorphous state ( $225^{\circ}\text{C}$ ) were determined. It was demonstrated that the segmental optical anisotropy of poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] in bulk is two times higher than that in solution. On this basis, a conclusion was made that strong orientational interaction exists between the molecules of polymer; this interaction accounts for the higher thermodynamic rigidity of poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] chains in bulk polymer than in solution. It was found that the chain fragments of the polymer are predominantly oriented parallel to the film surface. Optically anisotropic surface layers are approximately  $110\text{ }\mu\text{m}$  thick, that is, their thickness is about 2–3 times larger than that in amorphous carbochain polymers; this indicates that the molecules of poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] show a marked tendency to orientational ordering.