

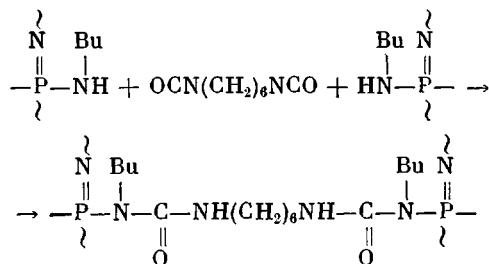
**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИДИБУТИЛАМИНОФОСФАЗЕНА**

*Киреев В. В., Митропольская Г. И., Коршак В. В.,
Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Казанцева В. В.,
Голина С. И., Сокольская И. Б.*

В последние годы синтезированы многочисленные типы полифосфазенов и показаны возможности их использования для получения огнестойких полимерных материалов с хорошими низкотемпературными свойствами [1–3]. Однако другие характеристики этих полимеров и их зависимости от природы боковых радикалов молекулярно-массового распределения изучены недостаточно.

Цель настоящей работы — исследование некоторых механических и релаксационных характеристик ранее описанного полидибутиламинофосфазена [4], который представляет определенный интерес в качестве материала биомедицинского назначения.

В связи с тем что исходный полидибутиламинофосфазен (ПБФ) образует из раствора в хлороформе недостаточно прочные пленки, нами исследована возможность получения на его основе более прочных вулканизатов. Учитывая химическую природу ПБФ, в качестве вулканизующего агента использован гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), легко реагирующий с исходным полимером уже при комнатной температуре



Судя по кривым набухания продуктов вулканизации ПБФ в хлороформе, использование для вулканизации уже 0,1 вес.% ГМДИ исключает возможность растворения вулканизатов: повышение количества ГМДИ приводит к резкому уменьшению степени набухания (рис. 1); полимеры, отверженные с 5–10% ГМДИ, набухают лишь незначительно.

Данные по набуханию должны были бы свидетельствовать о высокой частоте пространственной сетки, однако это не согласуется с результатами исследования механических и релаксационных характеристик вулканизованного ПБФ. Как следует из анализа кривых ползучести (рис. 2), исходный невулканизированный ПБФ и вулканизат с 10% ГМДИ, имеют зависимости, близкие по форме и характеризующиеся небольшой величиной остаточной деформации. Для вулканизатов с 1,3–4% ГМДИ наблюдается значительное увеличение деформируемости за счет как высокоэластической, так и пластической составляющих. Лишь при дальнейшем увеличении количества ГМДИ происходит уменьшение деформируемости до уровня ниже, чем у исходного полимера (кривая для вулканизата с 10% ГМДИ на рис. 2, а).

С ростом исходного напряжения и температуры происходит закономерное увеличение деформируемости образцов (рис. 2, б).

Данные по ползучести хорошо согласуются с кривыми растяжения (рис. 3): вулканизаты с 1–4% ГМДИ обнаруживают перед разрушением значительные деформации (до 120%) в противоположность исходному

ПБФ и вулканизатам с 5 – 10% ГМДИ. Только при использовании 10% вулканизующего агента удается получить пленки с достаточной частотой пространственной сетки и повышенной прочностью на разрыв: этот вулканизат практически не обнаруживает пластической деформации.

Причина отмеченной выше несогласованности данных по оценке степени вулканизации набуханием и механическими методами заключается, видимо, в структурных особенностях ПБФ, характере его взаимодействия с использованным для получения пленок растворителем (хлороформом).

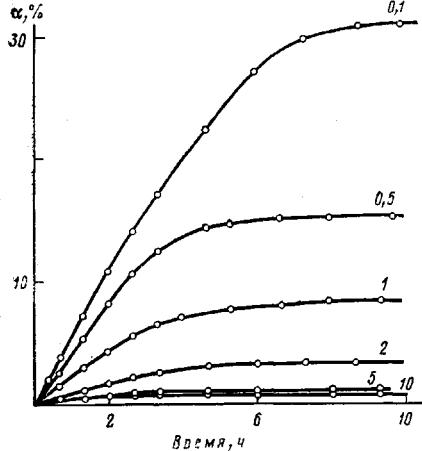


Рис. 1

Рис. 1. Степень набухания (α) ПБФ в хлороформе при 20°. Здесь и на рис. 3 и 5 цифры у кривых – количество ГМДИ (вес. %)

Рис. 2. Кривые ползучести ПБФ при 20°: *а* – $\sigma=2,72$ МПа; цифры у кривых – количество ГМДИ (вес. %); *б* – 10 вес. % ГМДИ; значения σ , МПа: *1*, *3* – 2,72 (*3* – при 40°), *2* – 4,85, *4* – 8,74

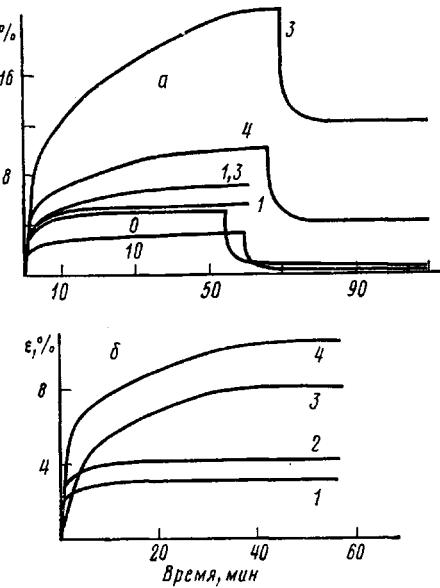


Рис. 2

и совместимости этого полимера с вулканизующим агентом. Полученные данные позволяют сделать следующие предположения о характере наблюдаемых закономерностей. В исходном для получения вулканизатов растворе ПБФ в хлороформе не достигается молекулярного распределения полимера: вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия происходит агрегация макромолекул, которую термодинамически «плохой» растворитель разрушить не может. Это предположение согласуется с обнаруженной ранее аномалией концентрационной зависимости приведенной вязкости ПБФ в хлороформе и ее отсутствием в трифторэтаноле [4].

В этом случае при введении в раствор ПБФ в хлороформе ГМДИ последний будет, прежде всего, располагаться между структурными агрегатами макромолекул. При испарении растворителя такое расположение ГМДИ, видимо, сохраняется и вулканизационная сетка при взаимодействии его с NH-связями будет образовываться в основном между агрегатами. Система с межагрегатными поперечными связями имеет незначительное набухание в исходном растворителе, однако в процессе длительного деформирования вследствие постепенного распада агрегатов обнаруживаются значительные пластические деформации. Их проявлению и даже росту при содержании ГМДИ до 3 – 4%, по-видимому, способствует эффект межструктурной пластификации. Располагающийся на границе или

я поверхности структурных агрегатов ГМДИ, который отчасти может реагировать и внутримолекулярно без образования поперечных связей, выполняет роль «межструктурной смазки», облегчающей взаимное перемещение агрегатов при течении. Дальнейшее повышение количества вулканизующего агента приводит к росту количества межструктурных связей, постепенно увеличивающемуся проникновению молекул ГМДИ внутрь структурных агрегатов и росту общей частоты пространственной

Рис. 3. Кривые растяжения ПБФ и вулканизатов на его основе в режиме одноосного растяжения

Рис. 4. Кривые ползучести при 20° на воздухе (1), в воде (2), в плазме крови (3) и в физиологическом растворе (4, 5). $\alpha = \sigma = 3,85$ МПа, количество ГМДИ 4% (5 - без ГМДИ); $\alpha = \sigma = 8,74$ МПа, 10% ГМДИ

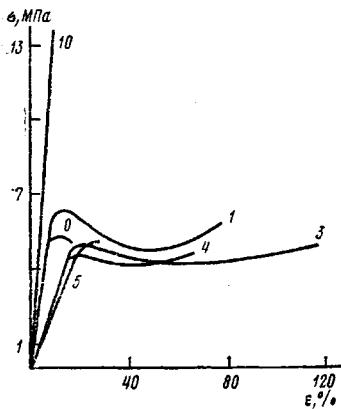


Рис. 3

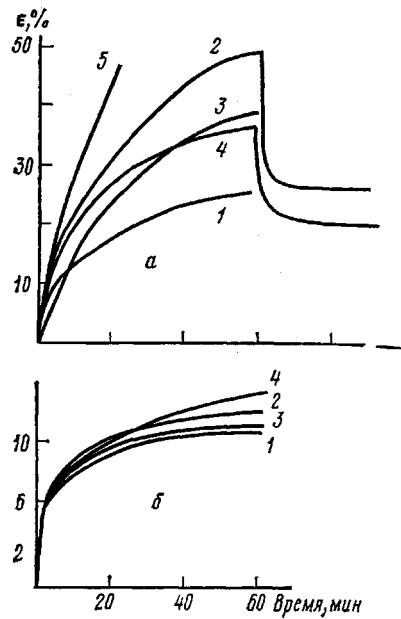


Рис. 4

сетки, фиксируемой как по набуханию, так и по механическим свойствам.

Это предположение подтверждает значительное возрастание прочности вулканизатов с увеличением количества ГМДИ: для вулканизата с 5% ГМДИ разрывная прочность пленок составляет 5,5 МПа, а с 10% — уже 15,0 МПа.

Исходя из вышеизложенного, для смешения ПБФ и ГМДИ и получения пленок нужно было бы использовать «хороший» растворитель, однако являющийся таковым трифторэтанол не инертен к ГМДИ, а в других полярных растворителях ПБФ нерастворим.

Предложенные выше причины наблюдаемых аномалий согласуются с результатами исследования ползучести вулканизатов в жидкких средах, выбор которых обусловлен предполагаемым биомедицинским применением ПБФ. Видимо вследствие некоторого набухания в воде, плазме крови и в физиологическом растворе проявляется существенный пластифицирующий эффект этих жидкостей (рис. 4), причем он в значительной степени нивелируется повышением исходного напряжения и количества ГМДИ.

Релаксационные характеристики ПБФ и его вулканизатов исследованы диэлектрическим методом и методом импульсной ЯМР-спектроскопии. На температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь проявляется ярко выраженный максимум в области температур -90 – -60 °, причем его положение смещается в область более низких температур с увеличением содержания вулканизующего агента (рис. 5). Более высокотемпературные переходы не проявляются, так как оказываются

закрытыми потерями сквозной проводимости; снять температурную зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для исходного ПБФ не удалось из-за хрупкого разрушения пленки при низких температурах. Найденные из зависимостей частот

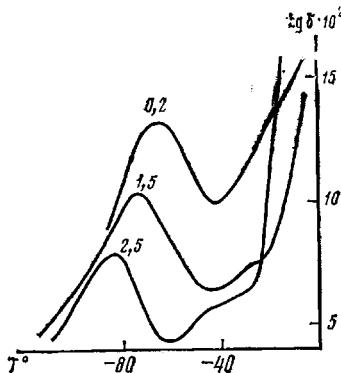


Рис. 5

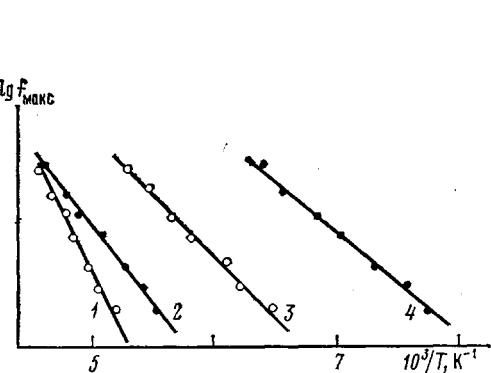


Рис. 6

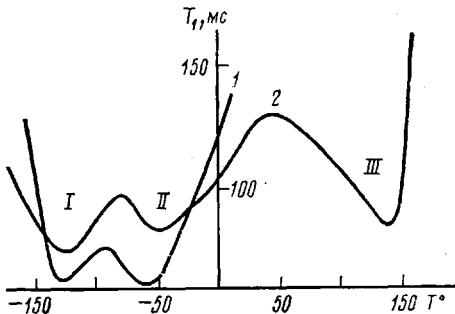


Рис. 7

максимумов $\operatorname{tg} \delta$ от обратной температуры (рис. 6) величины энергии активации наблюдаемого перехода и значения T_{β_0} , определенные экстраполяцией к частоте 1 Гц, представлены ниже.

Количество ГМДИ в ПБФ, вес. %	0,2	1,5	2,5	Полидибутокси- фосфазен ¹
E , ккал/моль	24,0	14,4	11,7	7,7
T_{β_0}	-98	-113	-135	-161

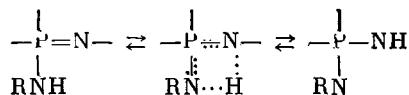
Как видно из приведенных данных, с возрастанием количества ГМДИ от 0,5 до 2,5 % облегчается движение, определяемое переходом в области $-90 - -60^\circ$ (β -процесс), что согласуется с результатами механических измерений и изложенной выше их интерпретацией.

На температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 (рис. 7) для ПБФ обнаружено три перехода, в то время как у приведенного для сравнения полидибутоксифосфазена — всего два. Из представленных на рис. 7 зависимостей можно заключить, что процессы I и II присущи обоим полимерам. Большие времена релаксации процессов I и II в ПБФ, а также некоторое смещение их положения в область более высоких температур свидетельствуют о большей затрудненности движений в ПБФ по сравнению с полидибутоксифосфазеном.

Процесс I может быть отнесен к совместному вращению метильных и метиленовых групп боковых радикалов, а процесс II — к движению все-

¹ Приведен для сравнения.

го бокового радикала в целом, обусловленному, видимо, размеживающейся сегментальной подвижностью. Правда, в случае полидибутооксифосфазена вследствие высокой гибкости связи Р—О движения боковых групп могут быть менее коррелированы с движением основной цепи, чем у ПБФ, в котором боковые группы C_4H_9NH прочнее связаны с основной цепью вследствие возможности образования внутри- и межмолекулярных связей или таутомерии типа



Переход III в ПБФ имеет сложную природу и обусловлен несколькиими налагающимися процессами, в частности, начинающимися выше 100° химическими реакциями деамминолиза, спшивания и деструкции; другими возможными процессами, ответственными за переход III, могут быть процессы распада структурных агрегатов и течения. Свидетельством сложности этого перехода является несимметричная форма минимума, не позволившая точно определить его температурное положение.

Полидибутиламинофосфазен синтезировали и очищали по методике работы [4]. Для получения пленочных вулканитов сливали необходимые количества растворов полимера и ГМДИ, перемешивали и выливали на целлофановую подложку. После испарения растворителя образовавшиеся пленки толщиной 0,1–1 мм вакуумировали при остаточном давлении 133 Па и выдерживали при $20\text{--}50^\circ$ 10–40 ч для завершения вулканизации.

Набухание вулканитов изучали на приборе Догадкина. Ползучесть на воздухе и в различных жидкых средах, а также термомеханические испытания (в условиях одноосного растяжения) осуществляли на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения в процессе опыта [5]. Кривые растяжения снимали на приборе Поляни.

Дизлектрические измерения выполнены с помощью установки на базе моста ТР-9701. Измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации проводили на импульсном ЯМР-спектрометре с резонансной частотой 40 МГц. Измерения T_1 выполнены в широком температурном интервале нулевым методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 358.
2. Allcock H. R. Small-molecule Phosphazene Rings as Models for High Polymeric Chains.— Accounts Chem. Res., 1979, v. 12, p. 351.
3. Singler R. E., Hagnuer G. L., Schneider N. S. Polyphosphazenes: Synthesis – Properties – Applications.— Polymer News, 1978, v. 5, p. 9.
4. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Чернышев Е. А. Синтез и исследование полидибутиламинофосфазена.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 132.
5. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 62.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1980