

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНАХ

*Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В.,
Зеленев Ю. В.*

Исследована диэлектрическая релаксация в шести полимерах ряда линейных полидикарбонатов, отличающихся длиной боковой метиленовой цепи. Во всех гомологах обнаружены переходы, связанные с локальной и сегментальной формами движения макромолекул. Дифракционными методами показано, что увеличение размера бокового радикала приводит к образованию упорядоченных структур на рентгеновском и оптическом уровнях. Отмечен отличающийся от рядов органических полимеров характер изменения температур обоих переходов от размера бокового радикала, что связано со свойствами неорганической главной цепи полидикарбонатов.

В литературе имеется мало сведений о физических свойствах полифосфазенов, о взаимосвязи их структуры, строения и формы молекулярного движения. Нами проведено исследование диэлектрической релаксации ряда полидикарбонатов (ПАФ), имеющих структурную формулу $-[-P(OR)_2=N-]_n-$, где $R=CH_3$ (ПМФ), C_2H_5 (ПЭФ), $n-C_4H_9$ (ПБФ), $n-C_6H_{13}$ (ПГФ), $n-C_8H_{17}$ (ПОФ) и $n-C_{12}H_{25}$ (ПДФ).

Выбор указанного ряда полимеров позволяет исследовать вклад различных элементов макромолекулы в изменение межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, определяющих характеристики процессов молекулярной подвижности. Особенно интересным представляется изучение влияния неорганической главной цепи на релаксационные параметры полимеров данного ряда.

Диэлектрическую релаксацию в ПАФ изучали на установке, основу которой составляет мост ТР-9701, в частотном диапазоне 40 Гц – 100 кГц. Исследовали пленки толщиной ~100 мкм в температурном интервале $-180 - +50^\circ$. Методы получения и характеристики ПАФ описаны ранее в работах [1, 2].

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для всех исследованных представителей ряда ПАФ. В целом диэлектрическая релаксация в ПАФ аналогична таковой для органических полимеров, т. е. в явном виде наблюдается существование локальных (β) и кооперативных (α) форм движения. Рассмотрение характеристик указанных процессов удобнее начать с β -процесса.

На рис. 1 видно, что в полимерах ряда ПАФ в низкотемпературной области $-180 - -100^\circ$ проявляется подвижность в стеклообразном состоянии, которую обычно связывают с движением мономерных единиц или их отдельных фрагментов. Построение зависимостей частот максимумов ϵ_{\max} от обратной температуры показывает, что во всех полимерах β -процесс описывается уравнением Аррениуса. Значения параметров релаксационных процессов приведены в таблице. Температуры переходов определяли экстраполяцией экспериментальных данных к частоте 1 Гц. С использованием теории абсолютных скоростей реакций были также рассчитаны параметры активационных процессов: энергии активации E_a и энтропия ΔS . Детали механизмов релаксации были получены с помощью соотношений феноменологических теорий Коула – Коула и Фуосса – Киркуда. Согласно первой, данные изображали на комплексной плоскости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ (рис. 2). Согласно второй теории, из прямолинейных зависимостей $\operatorname{arc} \operatorname{ch} \epsilon_{\max} / \epsilon''$ от $\ln \nu / \nu_{\max}$ находили параметр распределения спектра

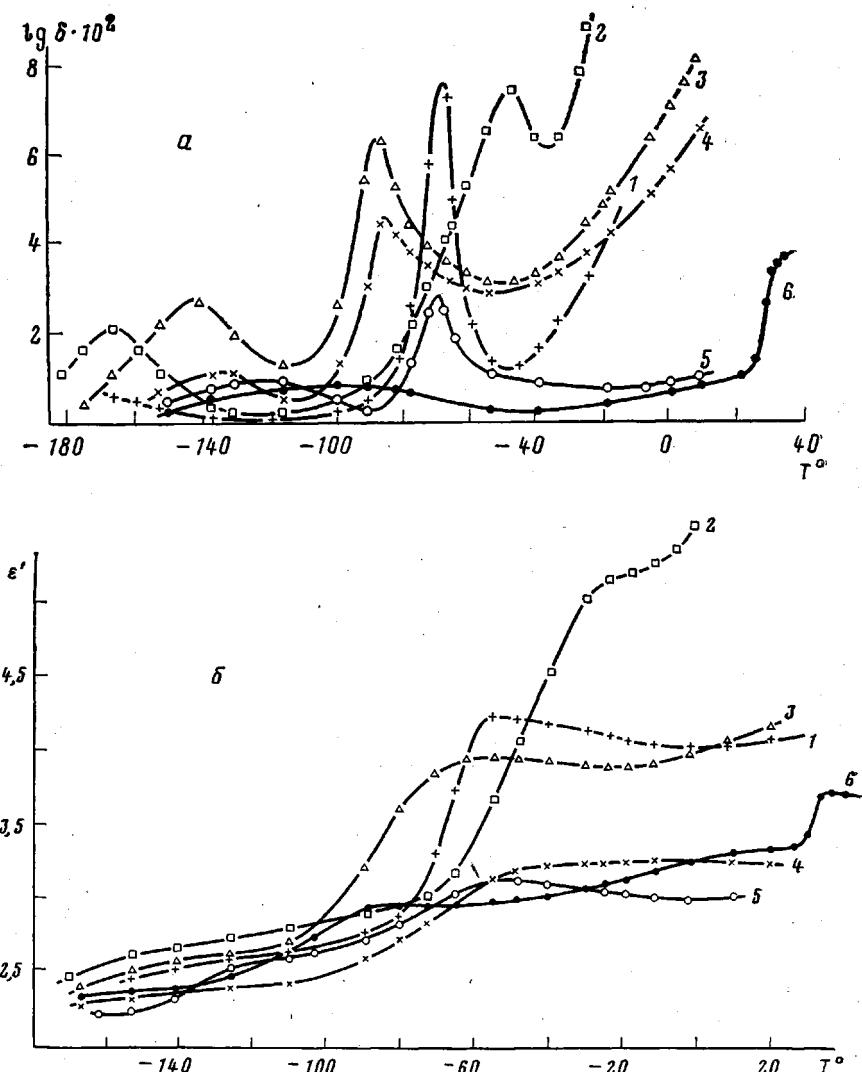


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) при $v=1$ кГц. Здесь и на рис. 2 и 4: 1 – ПМФ; 2 – ПЭФ, 3 – ПБФ, 4 – ПГФ, 5 – ПОФ и 6 – ПДФ

времен релаксации $\beta_{\Phi-k}$ (по Фоуссу – Кирквуду) (рис. 3). Значения ϵ_{\max} , а также величины полного поглощения $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ представлены в таблице. Можно отметить, что $\Delta\epsilon$ для β -процесса, определенные обоими методами, примерно совпадают и в исследованном ряду имеют максимум для ПБФ.

Из представленных нормированных кривых фактора потерь для обоих процессов (рис. 4) следует, что для всех ПАФ β -процесс имеет спектр времен релаксации с функцией распределения той или иной степени асимметрии. Параметр распределения $\beta_{\Phi-k}$ меняется незначительно для всех ПАФ (рис. 4) и составляет для β -процесса величину 0,15–0,25, что является типичным значением, например, для гомологических рядов полиакрилатов и поливинилкарбоксилатов [3].

Анализ литературных данных по диэлектрической релаксации в гомологических рядах органических полимеров со сходными боковыми цепями показывает, что для рядов полиакрилатов [3–5], полиметакрилатов [6–11] и других [5, 12, 13] по мере увеличения числа углеродных атомов n в боковой цепи область β -дисперсии смещается в сторону более низких температур и имеет тенденцию к вырождению. Энергия активации при этом

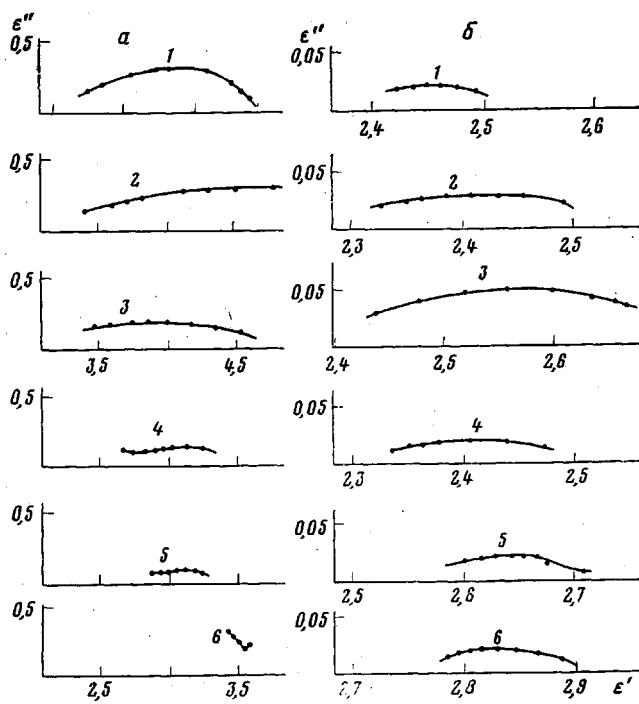


Рис. 2. Экспериментальные данные для ПАФ, изображенные на комплексной плоскости. а – α -процесс, б – β -процесс при температурах, соответствующих времени релаксации $t \approx 10^{-3}$ с

падает или меняется в незначительных пределах [5, 6, 9]. Однако в ряду полиалкилэтиленов [14] с ростом n значения T_b сначала поникаются, а затем, начиная с $n=7-8$, повышаются.

В отличие от литературных данных, температура проявления β -процесса в ПАФ закономерно увеличивается с ростом n (таблица). Следовательно, различия локальных процессов в ПАФ и органических полимерах

Параметры релаксационных процессов в ПАФ

Полимер	Число атомов углерода в боковой цепи n	α -процесс					
		T_α , $^\circ$	E_α , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·град	$\epsilon''_{\text{макс}} \cdot 10^2$, ($v=1$ кГц)	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (Фуосс – Кирквуд)	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (Коул – Коул)
ПМФ	1	-78	206	0,81	31,0	1,8	1,4
ПЭФ	2	-63	172	0,57	30,0	—	≈2,5
ПБФ	4	-97	113	0,41	18,8	2,4	1,8
ПГФ	6	-95	130	0,49	11,7	1,8	1,1
ПОФ	8	-77	193	0,74	6,7	0,7	0,5
ПДФ	12	—	—	—	—	—	—

Полимер	Число атомов углерода в боковой цепи n	β -процесс					
		T_β , $^\circ$	E_β , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·град	$\epsilon'' \cdot 10^2$, ($v=1$ кГц)	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (Фуосс – Кирквуд)	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (Коул – Коул)
ПМФ	1	-187	32	113	2,0	0,26	0,20
ПЭФ	2	-186	29	88	3,2	0,27	0,28
ПБФ	4	-162	35	80	4,8	0,42	0,40
ПГФ	6	-158	33	55	2,0	0,16	0,22
ПОФ	8	-152	31	17	4,9	0,15	0,20
ПДФ	12	-120	54	122	1,8	0,15	0,17

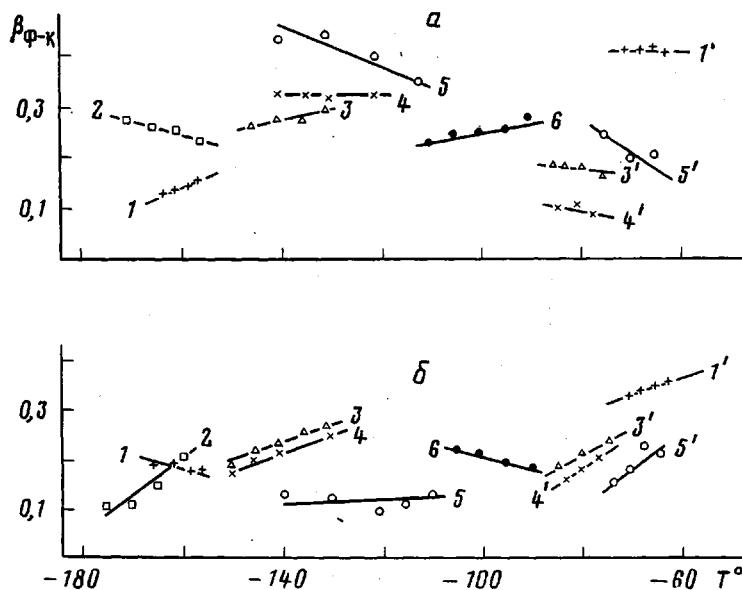


Рис. 3. Температурные зависимости параметра распределения ряда ПАФ. а — правая ветвь, б — левая ветвь частотных зависимостей. 1, 1' — ПМФ, 2 — ПЭФ, 3, 3' — ПБФ, 4, 4' — ПГФ, 5, 5' — ПОФ, 6 — ПДФ; 1-6 — β -процесс, 1'-5' — α -процесс

определяются кинетическими и термодинамическими характеристиками макромолекул.

Смещение области β -релаксации к более высоким температурам с увеличением длины метиленовой цепочки в алкильном радикале можно интерпретировать с позиций двухфазной модели полимеров [13], если предположить, что главные и боковые цепи обладают разной способностью к структурообразованию. Известно [13], что увеличение доли упорядоченной фазы приводит к увеличению времени релаксации кинетических переходов. Поэтому мы предположили, что обнаруженный эффект обусловлен структурными особенностями ПАФ.

Из представленных на рис. 5 дифрактограмм ПАФ следует, что с увеличением номера гомолога увеличивается как межплоскостное расстояние d , так и интенсивность малоуглового рефлекса. Данные малоуглового рассеяния поляризованного света показали, что кристаллизация в ПОФ и ПДФ сопровождается образованием структур также и оптического уровня.

Параметры диэлектрической β -релаксации косвенно указывают на появление кристаллизации боковых цепей по мере роста длины алкильного радикала. Действительно, в ПДФ величины E_β и ΔS резко возрастают по сравнению с низшими гомологами, что может быть связано с увеличением высоты потенциального барьера движения кинетической единицы при упаковке алкильных цепей в упорядоченные структуры. Этот процесс требует перестройки большего числа соседей, что и должно приводить к увеличению ΔS .

Таким образом, совокупность приведенных данных показывает, что времена β -релаксации ПАФ лимитируются процессами структурирования боковых радикалов.

Переходя к рассмотрению формы линии поглощения β -процесса (рис. 4, б), можно отметить, что увеличение длины алкильного радикала в ПАФ не сопровождается таким закономерным изменением вида спектра времен диэлектрической релаксации, как в полипептидах [13]. Пренебрегая относительно слабым температурным изменением кривых поглощения (рис. 3), их сравнили в ряду ПАФ при температурах, соответствующих времени релаксации $t=10^{-3}$ с (рис. 4). Наблюдается более широкое, чем ожидалось, распределение времен релаксаций в ПМФ, что можно связать с кристаллизацией главных цепей этого полимера. Полимеры с

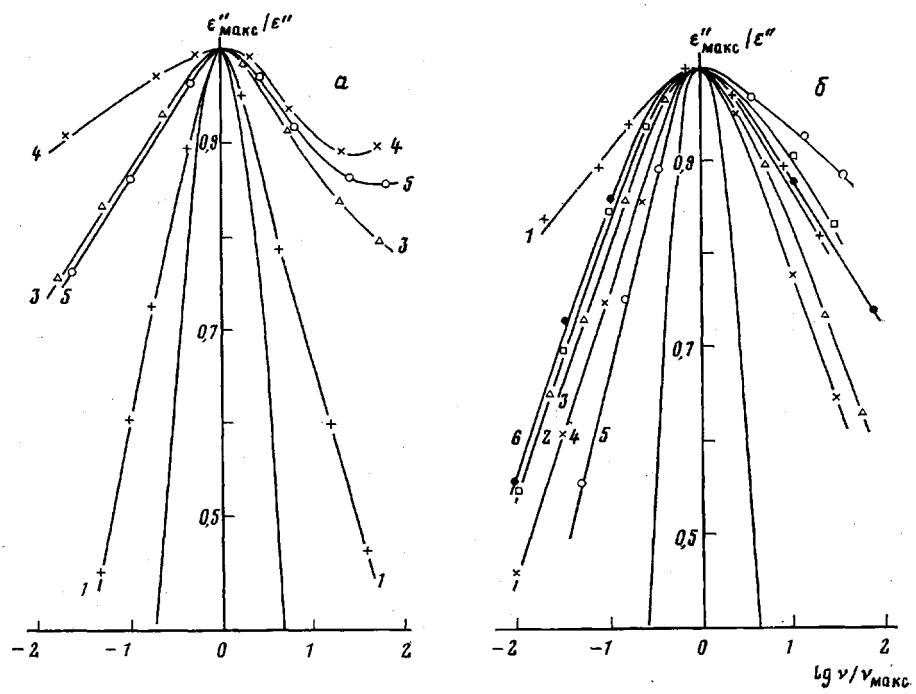


Рис. 4. Нормированные кривые фактора потерь ряда ПАФ. *а* – α -процесс, *б* – β -процесс; *D* – одно время релаксации (теория Дебая)

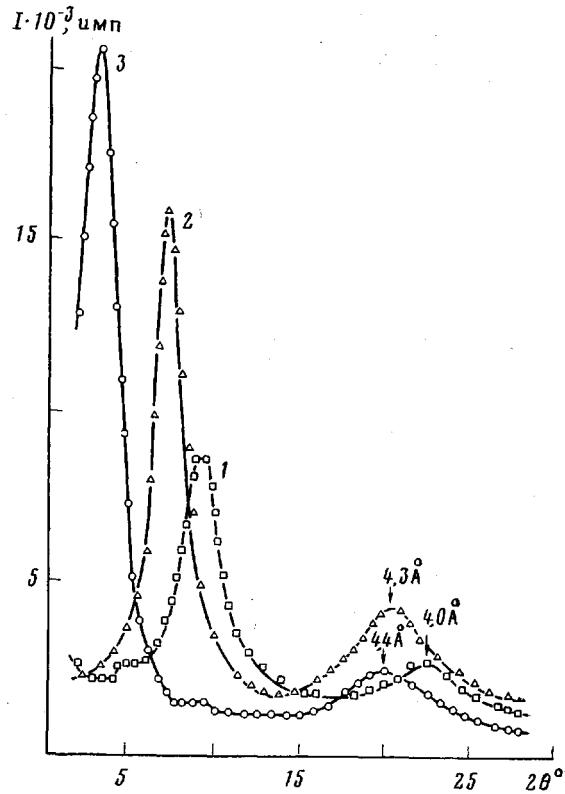


Рис. 5. Дифрактограммы полимеров ПЭФ (1), ПБФ (2) и ПОФ (3)

бутильным и гексильным радикалами, не образующие структур оптического уровня, характеризуются наиболее узким и симметричным спектром (рис. 4, б). Увеличение числа атомов углерода в алкильном радикале до восьми (ПОФ) приводит к появлению резко выраженной асимметрии, которая несколько сглажена в ПДФ. Возникновение высокочастотной асим-

метрии у ПОФ имеет, по-видимому, причину, сходную с отмеченной в [10]. При $3 < n < 12$ в ряду полиметакрилатов появлялась вторая, более низкотемпературная область релаксации (β_2). Авторы работы [10] связали ее со слабой деформацией (несколько градусов) валентного угла главной цепи за счет длинного асимметричного бокового привеска. Появление высокочастотной асимметрии кривой поглощения в ПОФ (рис. 4, б) также может быть обусловлено этим механизмом с той разницей, что новая область релаксации в ПОФ сильно перекрывает основную и проявляется только в виде отмеченной асимметрии.

Можно предположить, что вероятность проявления процесса β_2 -релаксации будет наибольшей при такой длине боковых цепей, когда они еще не способны к кристаллизации. При больших длинах алкильного радикала за счет более совершенной упаковки [15] напряжения в главной цепи могут понизиться, что будет способствовать уменьшению деформации валентных углов и ослаблению β_2 -релаксации. Действительно, в ПДФ, где склонность к кристаллизации, по нашим данным, наибольшая, высокочастотная асимметрия кривой поглощения (рис. 4, б) уменьшается по сравнению с ПОФ. Одновременно в ПДФ по сравнению с ПОФ сильно уширяется низкочастотная ветвь кривой поглощения. Этот факт можно объяснить, предположив, что в ПДФ кристаллизуются не все метиленовые группы. Одна часть кинетических единиц, ответственных за β -релаксацию, будет находиться в упорядоченном состоянии, другая часть — нет. Время релаксации в первом случае выше, чем во втором, хотя различие может быть и небольшое. За счет этого суммарная кривая поглощения должна уширяться со стороны низких частот, что наблюдалось экспериментально (рис. 4, б).

Анализ величины инкремента диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ β -процесса показывает хорошее согласие с полученными выше выводами. Как известно, величина $\Delta\epsilon \sim N\mu_{\text{эфф}}^2$, где N — концентрация диполей, $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективный дипольный момент кинетической единицы. Из таблицы следует, что величина $\Delta\epsilon$ имеет экстремум в ряду ПАФ при $n \approx 4$. Логично допустить, что в кристаллизующихся по главным (ПМФ) или боковым цепям (ПДФ) гомологах некоторая заторможенность внутреннего вращения диполей по сравнению с ПБФ приводит к уменьшению $\mu_{\text{эфф}}$ и соответственно $\Delta\epsilon$. В ПОФ и ПДФ уменьшение $\Delta\epsilon$ обусловливается еще и понижением концентрации диполей N .

Таким образом, можно отметить вклад структурообразования в различные характеристики процесса β -релаксации, а следовательно, в характер локальных форм движения в ПАФ. Сравнение параметров β -перехода в ПАФ и рядах органических полимеров с подобными боковыми цепями позволяет выделить роль главной цепи как элемента, ответственного за различие в характере влияния структуры на подвижность боковых групп. Особый характер β -релаксации (симбатное изменение T_β и длины радикала в ПАФ в отличие от антибатного в рядах органических полимеров) мы связываем с высокой гибкостью полифосфатной цепи [1], что, по-видимому, обусловливает легкость ее подстройки под структурные изменения в ПАФ. Это дает возможность проявиться заторможенности локального движения, приводящей вследствие структурирования боковых цепей с ростом их длины к увеличению значений T_β .

Кроме локальных форм движения (β -процесс) во всех ПАФ наблюдается более высокотемпературная область α -релаксации, отнесенная нами по аналогии с органическими полимерами к проявлению дипольно-сегментального механизма движения (рис. 1). В ПАФ сегментальный процесс описывается уравнением Аррениуса, хотя сегментальные процессы обычно подчиняются уравнениям типа Вильямса — Лэндела — Ферри. Энергии активации данного процесса лежат в пределах 113–206 кДж/моль (таблица), что согласуется со значениями E_a органических гибкочепных полимеров, для которых в небольшом температурно-частотном интервале допускается аппроксимация зависимости $\ln \tau$ от $1/T$ прямой линией.

Времена релаксации α -процесса в гомологическом ряду ПАФ изменя-

ются незакономерно: значение T_α в ПЭФ (таблица) заметно смещено к более высоким температурам. Этот факт представляет интерес, так как обычно при увеличении числа метиленовых групп в алкильном заместителе времена релаксации α -процесса закономерно поникаются [6–8, 16], хотя известны случаи аномального поведения второго гомолога в рядах поливинилацеталей [15] и полиалкилметакрилатов [17]. Из таблицы следует, что, если не принимать во внимание аномалии ПЭФ, величина T_α в зависимости от длины радикала имеет минимум при $n \approx 5$.

Понижение величины T_α в низших гомологах по мере роста числа метиленовых групп в боковой [12, 16] или главной [11] цепях является твердо установленным фактом. При этом отмечали линейность изменения T_α , что связывали с разрыхлением упаковки главных цепей. Это нашло подтверждение в линейной зависимости T_α от удельного объема полимера [16].

В высших гомологах при увеличении числа метиленовых групп в главной [11] или в боковой цепях [14] наблюдается рост T_α . Однако в большинстве случаев экспериментально увеличение T_α зафиксировать не удается по причине торможения сегментального процесса кристаллизацией боковых цепей [5, 16].

Обобщив данные по нескольким рядам полимеров с изменяющимся числом групп CH_2 в боковой цепи, Реймшюссель [18] получил эмпирическую зависимость изменения T_c от n в ряду гомологов, характеризующуюся критическим значением n_{kp} , при котором T_c имеет минимальное значение $(T_c)_{kp}$. Эти параметры могут быть оценены по формулам вида

$$n_{kp} = 1 + 0,028(T_c)_1 \quad (1)$$

$$(T_c)_{kp} = (T_c)_1 - n_{kp}(n_{kp} - 1), \quad (2)$$

где $(T_c)_1$ — температура стеклования первого гомолога ряда. Для ряда ПАФ величина n_{kp} составляет по данной оценке 6,5, т. е. минимум T_c должен находиться примерно на ПГФ, причем $(T_c)_{kp}$ должна иметь значение -113° . Приведенные зависимости качественно хорошо описывают изменение T_α в ряду ПАФ, однако лучшее количественное согласие с экспериментальными данными ($n=5$, $T_{kp}=-98^\circ$) достигается в ПАФ при использовании коэффициента 0,020 вместо 0,028 в приведенном выше уравнении, что отражает разницу в природе главной цепи ПАФ, так как формулы (1) и (2) были получены для рядов органических полимеров. Указанная зависимость в неявном виде учитывает, по-видимому, возникновение упорядоченности в расположении боковых групп.

Действительно, из данных по изучению малоуглового рассеяния поляризованного света следует, что зарождение структур оптического уровня наблюдается в ПОФ, а в ПДФ упорядоченность боковых цепей выявляется еще более четко. Одновременно в ПОФ происходит заметное увеличение T_α , что позволяет предположить в ПДФ еще большее смещение T_α в сторону высоких температур.

К сожалению, значение T_α для ПДФ определить строго не удается. Из рис. 1 и таблицы видно, что, начиная с ПГФ, величина полного поглощения в области рассматриваемого перехода начинает сильно уменьшаться, и потому в ПДФ данный процесс выявлен не настолько, чтобы количественно оценить его параметры. Наличие перехода в данном полимере при температуре $\sim 0^\circ$ более наглядно проявляется в полулогарифмических координатах на температурной зависимости $\lg \delta$ (рис. 6). Из сравнения с рис. 1 следует, что в ПДФ этот процесс при более широком спектре времен релаксации сдвинут к высоким температурам по сравнению с ПОФ, подтверждая влияние упорядоченности боковых цепей на характеристики сегментальной подвижности [19, 20].

Корреляция в расположении боковых групп по мере роста их длины сказывается также на энергии и энтропии активации данного процесса (таблица). Если в низших гомологах значения E_α и ΔS_α закономерно поникаются с ростом длины радикала, то, начиная именно с ПГФ (длина боковой цепи которого, по нашей оценке, является критической для струк-

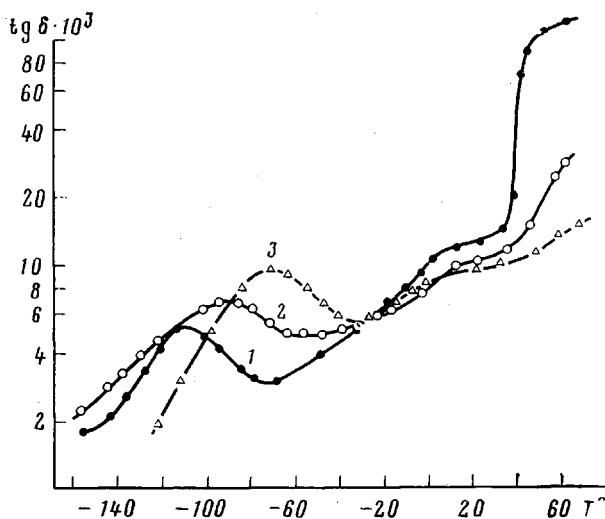


Рис. 6. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПДФ при значениях ν , равных 0,12 (1), 1 (2) и 100 кГц (3)

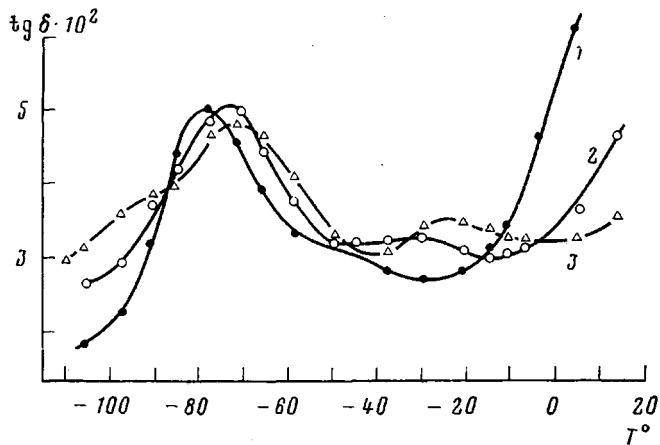


Рис. 7. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для α -процесса в ПБФ с $M=28\,000$ и значениях ν , равных 10 (1); 40 (2) и 100 (3) кГц

турирования) мы наблюдаем рост этих параметров. Это можно связать как с увеличением значения потенциального барьера, так и степени кооперативности активационного процесса. Нам представляется неслучайным тот факт, что минимальные значения E_a и ΔS приходятся на ПБФ по данным α -процесса и на ПОФ по данным β -перехода (таблица). Это обусловлено тем, что кооперативные процессы движения более чувствительны к явлениям структурирования, чем локальные.

Далее представляет интерес рассмотреть более тонкие детали α -перехода в ПАФ. Так, в ПМФ кривая поглощения несколько асимметрична со стороны высоких частот и лучше всего приближается к дебаевской кривой с одним временем релаксации (рис. 4, a). Переход к ПБФ и ПГФ приводит к закономерному уширению такой кривой, в то время как в ПОФ она становится сплюснутой несколько уже.

Компоненты комплексной диэлектрической проницаемости в ряде ПАФ изображены на рис. 2, a. Релаксационное поведение ПМФ в области α -перехода хорошо описывается функцией распределения Гаврильяка – Негами, в то время как переход к более высоким гомологам заметно искаражает вид функции распределения (рис. 2) и склоненная дуга переходит в функцию распределения вида Коула – Коула или Фуосса – Кирквуда с весьма широким спектром времен диэлектрической релаксации. Из рис. 2, a и 4 следует, что спектры α - и β -переходов оказываются сравнимыми по

ширине, хотя обычно в кооперативных процессах спектр получается более узким. Одновременно с уширением, начиная с ПБФ¹, кривая поглощения в области α -перехода становится явно асимметричной со стороны высоких температур. Это обстоятельство требует более подробного рассмотрения природы отмеченной высокотемпературной асимметрии.

В ряде случаев (варьирование частоты внешнего воздействия электрического поля, характера термической предыстории, а также молекулярной массы исследованных полимеров) подобная асимметрия может трансформироваться в отдельный релаксационный процесс, достаточно хорошо разрешенный на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$, подобно рис. 7. Можно предположить, что появление высокотемпературной асимметрии кривых $\text{tg } \delta(T)$ у более высоких гомологов по сравнению с ПМФ является следствием проявления еще одного релаксационного процесса α_c , который в большей или меньшей степени может перекрываться с более низкотемпературным α -процессом, что и обуславливает отмеченное выше уширение суммарных кривых поглощения (рис. 2, a, 3, 4, a). Как показывают наши оценки, $E_\alpha > E_{\alpha_c}$, что представляется нам не совсем обычным.

Однако существование более высокотемпературного α_c -процесса с меньшей энергией активации подтверждается и в тех случаях, когда α - и α_c -процессы в явном виде не разрешены. В этом случае для характеристики асимметрии кривой поглощения суммарного α -процесса используем данные рис. 3, где приведены параметры распределения $\beta_{\Phi-K}$, рассчитанные в предположении справедливости функции распределения Фуосса — Кирквуда по низкочастотным (левым) и высокочастотным (правым) ветвям кривых поглощения в ПАФ. Из рис. 3 следует, что значения $\beta_{\Phi-K}$, рассчитанные по правым частям кривых α -процесса, имеют тенденцию к росту, что является характерным для процессов сегментальной подвижности. В то же время $\beta_{\Phi-K}$, рассчитанные по левым частям для всех гомологов, кроме ПМФ, имеют тенденцию к уменьшению с ростом температуры (т. е. низкочастотная асимметрия кривой поглощения α -процесса возрастает с температурой). Это обстоятельство можно связать с большей скоростью смещения в сторону высоких температур максимума поглощения α_c -процесса, ответственного за асимметрию, по сравнению с α -процессом, т. е. имеет место соотношение $E_\alpha > E_{\alpha_c}$. Можно предположить, что увеличение длины радикала в ряду ПАФ, начиная с ПБФ, способствует появлению в этих полимерах еще одного более высокотемпературного α_c -перехода с более низкой энергией активации чем у α -перехода.

Из работы [21] следует, что температуры максимумов релаксационных переходов определяются как величиной диполь-дипольного взаимодействия, так и стерическими факторами. В то же время величина энергии активации определяется только стерическими факторами. Учитывая, что $E_{\alpha_c} > E_\alpha$, а температуры проявления максимумов α_c -переходов выше, чем в α -переходах, можно считать ответственными за α_c -переход макромолекулы, находящиеся в областях с повышенной упорядоченностью. Увеличение в них энергии межмолекулярного взаимодействия должно привести к смещению области релаксации к более высоким температурам. Упорядоченное расположение боковых цепей обуславливает понижение стерических препятствий именно в процессах кооперативной подвижности, за счет чего энергия активации α_c -процесса будет понижаться.

Подобными областями могут быть участки жидкокристаллического (мезоморфного) состояния, обнаруженного ранее в некоторых полифосфазенах [22]. Увеличение низкочастотной асимметрии кривой поглощения в ряду ПМФ — ПБФ — ПГФ может указывать на увеличение доли цепей, находящихся в мезоморфном состоянии.

Это состояние предшествует зачаткам кристаллизации в ПОФ и более полной и совершенной кристаллизации в ПДФ. Сужение низкочастотной части кривой поглощения ПОФ (рис. 4, a) может являться следствием торможения сегментальной подвижности начинающейся кристаллизацией бо-

¹ Высокотемпературная ветвь кривой поглощения в ПЭФ «закрыта» потерями сквозной проводимости (рис. 1, a).

ковых цепей. Это подтверждает более чем двукратное уменьшение величины $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ при переходе от ПГФ к ПОФ. Не исключено, что область дисперсии ϵ' (рис. 1, б) и слабо выраженный максимум $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 6) в области 0° в ПДФ, где эффекты кристаллизации заметнее, обусловлены проявлением именно α -дисперсии, характеризующейся большими шириной спектра и временами релаксации, чем α -процесс.

Резкое увеличение ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в ПДФ в области $\sim 30^\circ$ (рис. 1, б и 6) связывается нами с процессом плавления в кристаллитах, образованных боковыми цепями, так как положение указанной области не зависит от частоты поля. Подобные переходы для полимеров разных классов [11, 15, 18] находятся в узком температурном интервале (20 – 40°), что указывает на слабую связь данного процесса с природой главной цепи. То, что плавление фиксируется диэлектрическим методом, свидетельствует об участии в этом процессе близлежащих к метиленовым цепочкам полярных группировок.

Таким образом, кинетические характеристики высокотемпературного α -перехода оказываются чувствительными к процессу структурообразования за счет боковых метиленовых групп. Необычным по сравнению с органическими гомологическими рядами является тот факт, что в ПАФ такая корреляция сказывается на характеристиках α -процесса у достаточно низких гомологов. Возможной причиной этого, как и для β -процесса, может быть отмеченный ранее пониженный барьер внутреннего вращения связи N–P.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
2. Киреев В. В., Кленова Т. С., Коршак В. В., Дубровина Л. В., Сартания В. Г., Тростенюк Н. В., Фортунатов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 228.
3. Михайлов Г. П., Краснер Л. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 1071.
4. Tanaka A., Ishida Y. J. Polymer Sci. Polimer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 2, p. 431.
5. Борисова Т. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1978.
6. Ferry J. D., Strella S. J. Colloid Sci., 1958, v. 13, № 5, p. 459.
7. De Brouckere L., Offergeld G. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 5, p. 105.
8. Steck N. S. Soc. Plast Engng., Trans., 1964, v. 4, № 1, p. 34.
9. Sasabe H., Saito S. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1401.
10. Kawamura Y., Nagai S., Hirose J., Wada Y. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 9, p. 1559.
11. Greiveson B. M. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 499.
12. Block H., Groves R., Walcer S. M. Polymer, 1972, v. 13, № 10, p. 527.
13. Sasaki N., Shimodate H., Yamashita Y., Nikichi R. Polymer J., 1979, v. 11, № 12, p. 983.
14. Clark K. J., Turner – Jones A., Sandiford D. J. H. Chemistry and Industry, 1962, № 47, p. 2040.
15. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 410.
16. Rogers S. S., Mandelkern L. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 7, p. 985.
17. Slichter W. P., Mandell E. R. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 10, p. 1473.
18. Reimschuessel H. K. J. Polymer Sci. Polymer Chem Ed., 1979, v. 17, № 8, p. 2447.
19. Ishida Y., Yamafuji K., Ito H., Takayanagi M. Kolloid – Z, 1962, B. 184, S. 97.
20. Кунижев Б. И., Белгев О. Ф., Коcherвинский В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1795.
21. Михайлов Г. Г., Борисова Т. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1778.
22. Desper C. R., Schneider N. S., Higginbotham E. Polymer Letters, 1977, v. 15, p. 457.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
5.III.1981

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова

DIELECTRIC RELAXATION IN POLYDIALKOXYPHOSPHAZENES

Kocherwin'skii V. V., Sokol'skaya I. B., Kireev V. V., Zelenov Yu. V.

Summary

The dielectric relaxation in six polymers of linear polydialkoxyphosphazenes range with various length of side methylene chains has been studied. In all homologs the transitions related with local and segmental motions of macromolecules were observed. It was shown by diffraction methods that an increase of the size of the side residue resulted in formation of ordered structures on X-ray and optical levels. The difference in the character of the change of temperatures of both transitions as a function of the size of the side residues comparing with organic polymers was mentioned related with properties of inorganic backbone of polydialkoxyphosphazene.