

молекулы олигодиметилдифенилсилооксанов, отмеченной нами ранее [3] при таком же содержании групп D".

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что именно флуктуационный свободный объем является той структурной характеристикой, которая отражает особенности строения молекул олигомеров (полимеров) и их релаксационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Назарова Д. В., Логарев М. Б., Кудинова О. Н., Воропаева Г. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 90.
2. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Назарова Д. В., Лейтан О. В., Коновалова Л. В., Стегалкина В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 749.
3. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Лейтан О. В., Зайцева Л. Я., Прибылко А. М., Телегина Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 48.
4. Quadrat O., Kroupa J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1975, v. 40, № 10, p. 2976.
5. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Телегина Н. П., Лейтан О. В., Зайцева Л. Я., Прибылко А. М. Пласт. массы, 1981, № 10, с. 19.
6. Bondi A. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 7, p. 929.
7. Лавыгин И. А., Скороходов И. И. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 1420.

Поступила в редакцию
9.XII.1982

УДК 541.64:547.241:539.199

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ-ДИ-*n*-трем-БУТИЛФЕНОКСИФОСФАЗЕНЕ

Сокольская И. Б., Киреев В. В., Чукова В. М.,
Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В.

Ранее было установлено [1], что полимеры с главной неорганической цепью — полифосфазены обладают широкой температурной областью жидкокристаллического состояния (200–250°), необычной для полимеров органического происхождения. С помощью структурных и калориметрических методов были определены температуры стеклования T_c , перехода кристалл — жидккий кристалл $T_{\text{ж-ж}}$, а также истинного плавления $T_{\text{пл}}$ в ряде

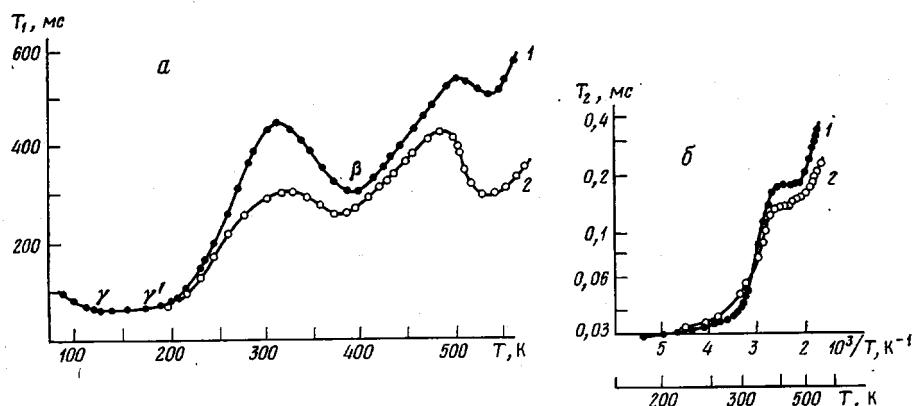
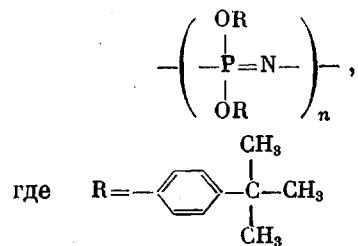


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-решеточной (а) и спин-спиновой (б) релаксации в образцах ПТБФ с $M \sim 10^6$ (1) и 10^5 (2)

полифосфазенов с ароматическими заместителями в боковой цепи, выполняющими функции мезогенной группы.

Настоящая работа посвящена изучению процессов молекулярной подвижности, а также влияния на них различных фрагментов макромолекулы в одном из полиарилоксиfosфазенов, обладающих областью жидкокристаллического состояния поли-ди-*n*-трет-бутилфеноксиfosфазена (ПТБФ). Его структурная формула



Синтез и некоторые характеристики ПТБФ описаны в работе [2]. Нами использованы для исследования фракционированные образцы полимера с $M \sim 10^5$ и $\sim 10^6$.

Релаксационные процессы в ПТБФ изучали методами импульсного ЯМР и диэлектрической спектрометрии. Резонансная частота для ядер водорода 40 МГц. Измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 выполнены с помощью «нулевого» метода, так как в изученном температурном интервале система являлась магнитногомогенной. Время спин-спиновой релаксации T_2 определялось по спаду свободной индукции (ССИ) после 90°-го импульса и методом Карра — Парсела — Мейбума — Гилла. За T_2 принимали время спада амплитуды ССИ в e раз без учета формы спада поперечной намагниченности.

Диэлектрические параметры ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в ПТБФ исследовали на установке, включающей мост TR-9701 в частотном диапазоне 0,04–100 кГц. Температуру контролировали с точностью $\pm 1,5^\circ$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости T_1 для двух фракций ПТБФ. При температурах ниже комнатной T_1 в ПТБФ приближительно на порядок меньше, чем в полидифеноксиfosфазене [3]. Известно [4],

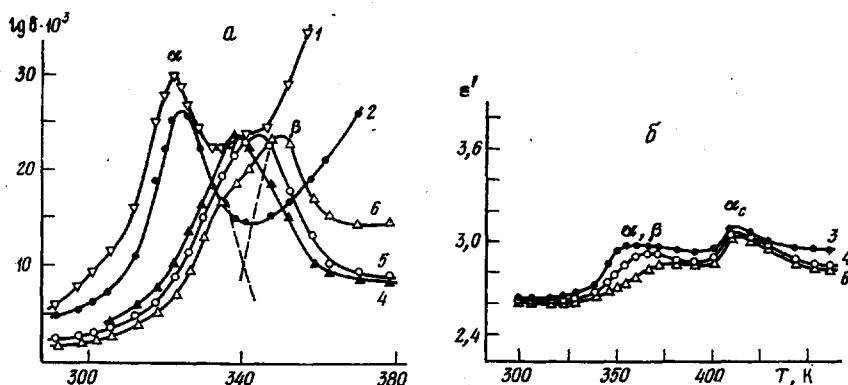


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ' (б) в ПТБФ. $f=0,04$ (1), 0,12 (2), 1 (3), 10 (4), 40 (5), 100 кГц (6)

что энергия спиновой системы перетекает к решетке через те протоны, которые взаимодействуют с ней наиболее эффективно. Следовательно, именно введение трет-бутильной группы привело к появлению низкотемпературного γ -перехода в ПТБФ. Область γ -перехода имеет сложный характер. Уширение минимума T_1 явно свидетельствует о наличии по крайней мере двух релаксационных механизмов, приводящих к ее образованию в ПТБФ. В работе [5] отмечено, что присоединение метильной группы непосредственно к фенильному кольцу позволяет сохранить ее вращение

вокруг связи С—С вплоть до температуры жидкого азота. В случае вращения метильной группы, присоединенной к основной цепи в α -положении, стерическое влияние фенильного кольца оказывало затормаживающее действие, и минимум T_1 наблюдали при 308 К.

Движение метильных протонов, находящихся в составе *трет*-бутильной группы в ПТБФ, имеет свои особенности по сравнению с движением протонов метильной группы, присоединенной непосредственно к фенильному кольцу, и α -метильной группы и проявляется в промежуточной области температур 120–200 К (рис. 1).

Низкотемпературная часть минимума T_1 , по-видимому, обязана своим происхождением вращению CH_3 -групп вокруг связи С—С аналогично метильным группам, присоединенным к метиленовым цепочкам. Эта точка зрения находит подтверждение в работе [6], где исследовали второй момент H_2^2 ПС и его производных. Основное изменение H_2^2 было обнаружено вблизи T_c при 400 К, т. е. в стеклообразном состоянии движение фенильных протонов практически не давало вклада в H_2^2 . Однако для *трет*-замещенных ПС происходило сильное падение H_2^2 при 70–150 К, что было связано авторами с движением CH_3 -групп.

Относительно высокие значения T_2 в ПТБФ (30 мкс по сравнению с 16 мкс в полидифеноксиfosфазене) служат подтверждением того факта, что H_2^2 при 100 К в ПТБФ еще не достиг значения H_2^2 жесткой решетки, т. е. существуют незамороженные движения, дающие вклад во второй момент. Такими движениями в ПТБФ могут быть только движения метильных протонов.

Не совсем ясным остается механизм, ответственный за более высокотемпературную часть области γ -релаксации (γ' -переход). Большой температурный интервал области γ -релаксации может быть обусловлен следующими причинами: наложением двух областей дисперсии и широким спектром времен корреляций движений метильных групп. В первом случае область γ -релаксации следует, по-видимому, отнести к проявлению подвижности *трет*-бутильных групп как целого. Во втором случае можно предположить, что метильные группы находятся в различном положении относительно главной цепи и, следовательно, испытывают различные препятствия для своего движения.

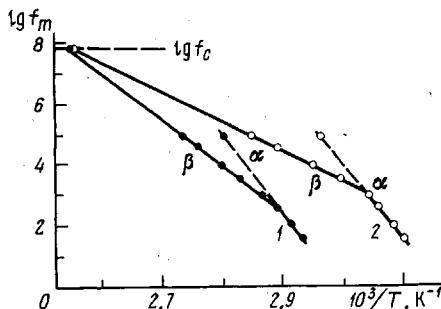


Рис. 3. Логарифмическая зависимость частоты диэлектрической релаксации f_m в ПТБФ с $M=10^6$ (1) и 10^5 (2) от обратной температуры

При температурах выше комнатной (340–390 К) на температурных зависимостях T_1 , T_2 , $\text{tg } \delta$ и ϵ' (рис. 1, 2) наблюдается область дисперсии этих величин, причем, судя по зависимости $\text{tg } \delta(T)$, в этой области температур существуют

два явно выраженные процессы (рис. 2, а).

Из графика зависимости $lg f_m - 1/T$ (рис. 3) удалось раздельно рассчитать энергию активации этих процессов. Можно заметить, что интенсивность более высокоэнергетического α -процесса уменьшается, а более низкоэнергетического β -процесса остается постоянной по мере роста частоты воздействия.

Экстраполируя низкочастотную часть зависимости $lg f_m - 1/T$ к частоте 1 Гц, получаем значения $T_\alpha = 335$ и 315 К для двух фракций. Эта температура близка к температуре стеклования 317–321 К, полученной методом дифференциально-сканирующей калориметрии в работе [1]. Поэтому наиболее вероятно, что α -процесс в ПТБФ связан с сегментальной подвижностью. Высокие значения энергии активации α -процесса (460–500 кДж/моль) также подтверждают кооперативный характер данного вида движений.

При повышении температуры преобладающим становится вклад движений с меньшей энергией активации 170–250 кДж/моль. Экстраполируя зависимость $\lg f - 1/T$ β -процесса в область частоты корреляции ЯМР, получаем удовлетворительное согласие времен f_m и f_c при температуре минимума T_1 (388 К). Поскольку данный вид движения проявляется методом ЯМР, следовательно, в нем участвуют ядра водорода, находящиеся только в боковой цепи полимера. Кроме того, минимум T_1 в логарифмических координатах имеет симметричный вид, что свидетельствует об отсутствии вклада высоконергетического α -процесса в его образование. Это дает основание полагать, что минимум T_1 при 388 К обязан своим происхождением движению боковых групп как целого.

По температурной зависимости T_2 (рис. 1, б) видно наличие одного перехода в этой области, хотя форма этой зависимости такова, что можно предположить еще и наличие вклада от второго процесса, особенно в образце 2. Однако в области частот $\sim 10^4$, к которым чувствительно время T_2 , α - и β -процессы еще слабо разделены по температурам (рис. 3), так что вполне вероятно их совместное проявление на температурной зависимости T_2 в ПТБФ.

Несколько необычно, что при температурах выше точки перелома зависимости $\lg f_m - 1/T$ (рис. 3) α -процесс наблюдается при более низкой частоте воздействия. В полимерах всегда отмечалось [7, 8] асимптотическое сближение α - и β -процессов при высоких по сравнению с T_c температурах. Однако можно предположить, что в неорганических гребнеобразных полимерах, каковым является ПТБФ, разделение движений основной и боковой цепей, характерное для полидиалкоксифосфазенов [9], позволяет проявляться более самостоятельному движению боковой цепи, чем в органических полимерах.

Полученные экспериментальные зависимости (рис. 1–3) позволяют считать наиболее вероятным следующий механизм движения, приводящий к совместному появлению α - и β -процессов в ПТБФ. Большой объем боковой группы, а следовательно, и стерические препятствия при движении не дают ей возможности реализовать свою подвижность в стеклообразном состоянии. При повышении температуры начавшееся сегментальное движение увеличивает свободный объем в полимере, и в этих условиях боковые группы размораживают свою подвижность. Однако благодаря высокой гибкости фосфазенной цепи, слабо передающей свое движение боковым группам, последние начинают совершать движение, некоррелированное с движением основной цепи [9], и при высоких температурах этот процесс становится преобладающим, в то время как процесс движения главной цепи совместно с боковой (т. е. стеклование) затухает.

Следующий температурный переход, обозначенный α_c -переходом, лучше проявляется на температурной зависимости $\varepsilon'(T)$ при ~ 430 К и объясняется нами движением сегментов в более упорядоченных областях ПТБФ.

Данные структурных и калориметрических методов показывают в ПТБФ наличие кристаллической структуры вплоть до 520 К [1]. Действительно, в этой области на температурных зависимостях T_1 и T_2 наблюдается переход (рис. 1), соответствующий переходу из кристаллического в жидкокристаллическое состояние. Тот факт, что кристаллическая структура сохраняется в ПТБФ при температуре, на 250° превышающей T_c , является не совсем обычным для полимеров органического происхождения. Можно считать, что кристаллическая структура в ПТБФ образована боковыми, а не главными цепями. Поэтому сохранение ее в широком интервале температур после начала сегментального движения подтверждает слабое влияние на нее теплового движения главной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнейдер, Деспер, Бирс. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Мир, 1981, с. 314.
2. Чукова В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 178 с.
3. Сокольская И. Б., Киреев В. В., Кротова Н. Т., Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 145.
4. Andersson J. E., Slihter W. R. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3099.
5. Шевелев В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, с. 2316.
6. Odajima A., Sauer J. A., Woodward A. E. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 107.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 228 с.
8. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
9. Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1275.

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

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
24.I.1983