

**ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ПОЛИДИФЕНОКСИФОСФАЗЕНЕ**

**Сокольская И. Б., Киреев В. В., Кротова Н. Т.,  
Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В.**

Ранее с помощью структурных и калориметрических методов было показано наличие широкой температурной области жидкокристаллического состояния для ряда полидиарилоксифосфазенов [1]. Особенности молекулярного строения полидиорганоксифосфазенов проявляются также при исследовании их методами импульсной ЯМР и диэлектрической спектроскопии [2, 3].

В настоящей работе с целью определения особенностей теплового движения и его взаимосвязи со структурной упорядоченностью нами проведено исследование релаксационных характеристик полидифеноксифосфазена (ПФФ) методом ЯМР.

Исследование температурных переходов проводили на импульсном ЯМР-спектрометре с резонансной частотой 40 МГц для ядер  $^1\text{H}$ . Измеряли времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации  $T_1$  и  $T_{2\alpha}$ .  $T_1$  определяли «кулевым» методом;  $T_{2\alpha}$  — по спаду после девяностоградусного импульса и с помощью импульсной последовательности Карра — Персселя — Мейбума — Гилла. Измерения диэлектрических параметров  $\epsilon'$  и  $\tg \delta$  проводили на установке типа моста ТР-7901 в диапазоне частот 40 Гц — 100 МГц. Структуру ПФФ изучали рентгенографическим методом на аппарате УРС-55 с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения, на поляризационном микроскопе МИН-8 и при помощи фотографической регистрации индикатрисы рассеяния поляризованного света в скрещенных поляризаторах.

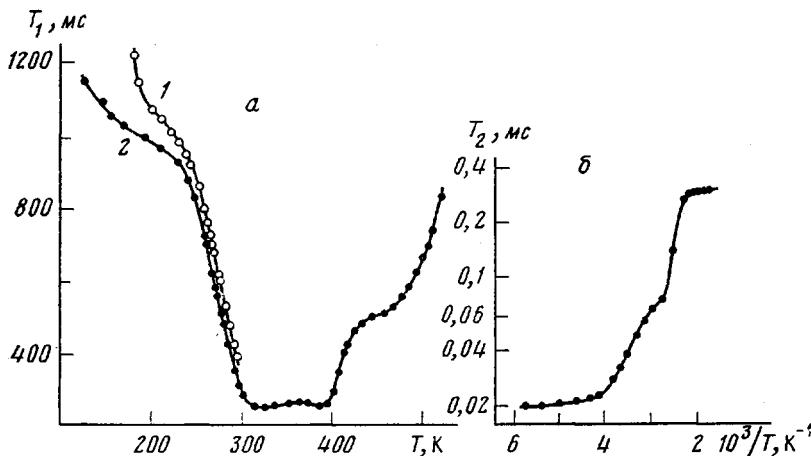


Рис. 1. Температурные зависимости  $T_1$  (а) и  $T_2$  (б) в ПФФ для вакуумированного (1) и невакуумированного (2) образцов

Из приведенных на рис. 1 зависимостей следует, что значения  $T_1$  в области температур ниже комнатной достигают в ПФФ величины 1 с. При таких длинных временах спин-решеточной релаксации возможно влияние кислорода на уровень их значений [4]. Поэтому нами была произведена вакуумная откачка ампулы с ПФФ (рис. 1, кривая 2). Действительно, в вакуумированном образце значения  $T_1$  оказались выше, что свидетельствует о вкладе механизма диффузии спинов на молекулярном кислороде в процесс спин-решеточной релаксации в ПФФ при низких температурах.

Однако вопрос о существовании других, менее интенсивных видов дви-

жения, также приводящих к перегибу температурной зависимости  $T_1$  при  $\sim 200$  К, остается открытым. Для их выявления сравнивали наблюдаемую в ПФФ температурную зависимость  $T_1$  с аналогичной зависимостью для наиболее хорошо исследованного органического полимера с боковым фенильным радикалом — ПС. Присутствие кислорода также понижало значения  $T_1$  в ПС и приводило к появлению резко выраженного перехода в отличие от наблюдавшегося в вакуумированном ПС слабого перегиба температурной зависимости  $T_1$  при  $\sim 200$  К [5–7]. Авторы этих работ попытались связать его с аналогичным процессом, обнаруженным в ПС механическим и диэлектрическим методами [8]. Диэлектрическую релаксацию

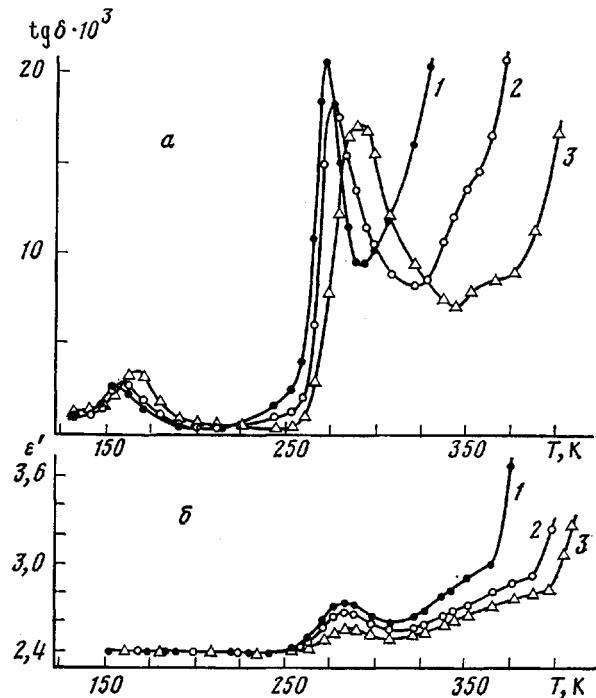


Рис. 2. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (а) и  $\epsilon'$  (б)  
в ПФФ при частотах 0,12 (1), 4 (2) и 100 кГц (3)

в поливинилкарбазоле (ПВК) также наблюдали только в присутствии кислорода и не наблюдали в вакуумированном образце [9]. Авторы работ [10, 11] связали эту область релаксации с крутильными колебаниями фенильного кольца амплитудой  $\sim 20^\circ$  вокруг оси симметрии второго порядка  $C_2$ , которые сами по себе не являются диэлектрически активными.

В ПФФ, как в ПС и ПВК, в области температур ниже  $T_c$  ( $\sim 200$  К) наблюдали дисперсию на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 2, а). Малые значения  $\operatorname{tg} \delta$  и соответствующего изменения  $\epsilon'$  для этого перехода показывают, что поляризация, вызванная указанным типом движения, в ПФФ невелика.

Экстраполяция зависимости  $\lg f_{\max} - 1/T$  к частоте корреляции  $\tau_c$  показывает, что данный процесс мог бы проявиться на температурной зависимости  $T_1$  приблизительно в области ее перегиба при  $\sim 190$  К. Следовательно, можно предположить наличие вклада данного диэлектрически активного локального вида движения в образование слабо заметной области релаксации на зависимости  $T_1$  — температура в области ниже температуры стеклования в ПФФ.

Вследствие сходства картин релаксационных переходов в ПФФ, ПС и ПВК при низких температурах для ПФФ в первом приближении можно

было бы принять тот же механизм движения, что и в органических полимерах с боковыми ароматическими радикалами. Однако в ПФФ главная цепь гораздо более гибкая, чем в ПС и в отличие от последнего фенильное кольцо в ПФФ соединено с главной цепью через гибкую кислородную связь, облегчающую движение этого цикла. Поэтому мы считаем, что в той же области температур, где в ПС наблюдается релаксационный процесс, связанный с крутильными колебаниями фенильного кольца, в ПФФ проявляется процесс его переориентации вокруг связи Р—О, являющейся диэлектрически активным. Эту точку зрения подтверждает высокое значение энергии активации  $E$   $\beta$ -процесса в ПФФ (118 кДж/моль), что существенно превышает  $E_\alpha$  для ПВК и ПС (32 и 34 кДж/моль соответственно). Высокое значение  $E_\beta$  указывает на существование больших стерических препятствий движению боковой арильной группы в ПФФ.

В области температур около комнатной в ПФФ по данным температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  наблюдается резко выраженный переход при 262 К (рис. 2). Его положение хорошо согласуется с определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии температурой стекловидения  $T_c = 265$  К [1]. Энергия активации этого перехода, равная 270 кДж/моль, также типична для сегментальных процессов в полимерах. Температурная зависимость времени  $\alpha$ -релаксации в ПФФ имеет форму, близкую к аррениусовской.

На температурной зависимости  $T_1$ , при температуре выше комнатной наблюдается область минимума  $T_1$ , в которой слабо разрешены два перехода, разделенные интервалом температур  $\sim 60^\circ$  (рис. 1, а). Экстраполяция зависимости  $\lg f_{\max} - 1/T$   $\alpha$ -перехода в область частоты корреляции ЯМР показывает удовлетворительное согласие времен корреляции  $\alpha$ -процесса и процесса, ответственного за появление минимума  $T_1$  при  $\sim 310$  К, что позволяет считать их обусловленными одним и тем же механизмом — сегментальным движением в ПФФ. Соответствующая область резкого возрастания  $T_2$  (рис. 1, б) также характерна для сегментальных процессов в полимерах.

Для обсуждения природы процессов при температуре выше  $T_c$  необходимо привлечь информацию о структурной организации ПФФ. При комнатной температуре ПФФ имеет кристаллическую структуру. В работе [1] тип кристаллической решетки в ПФФ определен как моноклинный с углом  $82^\circ$ . Наличие высокой степени упорядоченности в ПФФ может иметь свою причину в гибкости главной цепи, позволяющей равномерно чередующимся боковым группам различных макромолекул ПФФ располагаться друг относительно друга наиболее правильным образом в отличие, например, от аморфного ПС. Кроме того, этому может способствовать и симметричное расположение фенильных колец с двух сторон относительно главной цепи.

Кристаллическая структура в ПФФ проявляется и на уровне образований оптического размера, наблюдавшихся нами методом рассеяния поляризованного света. Индикатором рассеяния в ПФФ при 295 К имеет вид, характерный для структур в виде оптически анизотропных стержней. Исследование ПФФ в температурном интервале 290–470 К при помощи поляризационной микроскопии показало, что кристаллическая структура претерпевает изменение при 390–420 К. Это согласуется с данными работы [1], в которой методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружен фазовый переход из кристаллического в мезоморфное состояние при 430 К.

Релаксационные методы также показывают наличие перехода в указанной области температур. Так, появление минимума  $T_1$  (высокотемпературная ветвь) при 400 К с последующим перегибом зависимости  $T_1(T)$  при 430–460 К (рис. 1, а), а также резкое возрастание  $T_2$  (рис. 1, б) хорошо согласуется по температурному положению с переходом, наблюдаемым методом поляризационной микроскопии, что позволяет считать

этот процесс в ПФФ обусловленном структурной перестройкой кристалл — жидкый кристалл. Сложный вид этого перехода по данным температурной зависимости  $T_1$ , свидетельствует, по-видимому, о его двухстадийном протекании.

Действительно, в диапазоне более низких температур (340—400 К) обнаружено существование еще одного перехода (рис. 2), проявляющегося в виде высокотемпературной асимметрии на зависимости  $\operatorname{tg} \delta(T)$ , а на зависимости  $\epsilon'(T)$  — отчетливо выраженной областью дисперсии с достаточно широким спектром времен релаксаций. Тот факт, что в кристаллическом ПФФ температура перехода кристалл — жидкый кристалл находится выше этой области дисперсии, позволяет связать ее с движением участков цепей в кристаллитах ( $\alpha_c$ -дисперсия). Можно предположить, что размораживание этого вида движения является в ПФФ необходимым условием перехода кристалл — жидкый кристалл. Не исключено, что отмеченная оптическим методом широкая температурная область перехода кристалл — жидкий кристалл связана в ПФФ именно с наличием широкого спектра времен релаксации  $\alpha_c$ -процесса.

Резкое изменение  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при 370—400 К можно отнести к увеличению вклада активной проводимости за счет возрастания подвижности носителей при переходе кристалл — жидкий кристалл в ПФФ.

Далее жидкокристаллическая структура сохраняется в широком температурном интервале ( $\approx 250^\circ$ ) и разрушается вблизи температуры деструкции ПФФ, равной 650 К [1].

Таким образом, исследование релаксационных характеристик полидифеноксифосфазена — полимера, имеющего широкую область жидкокристаллического состояния, показало, что наличие в нем более гибкой основной цепи и кислородного шарнира в отличие от ПС позволяет наблюдать  $\alpha$ -процесс раздельно от  $\beta$ -процесса и в области более низких температур, чем в ПС. Гибкая основная цепь способствует также образованию кристаллической структуры в этом полимере. Особенностью релаксационного поведения ПФФ при температурах выше  $T_c$  является наличие широкого температурного интервала ( $20$ — $30^\circ$ ), в котором происходит структурная перестройка кристалл — жидкий кристалл, что связано с развитием  $\alpha_c$ -дисперсии в кристаллической фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schneider N. S., Desper C. R., Beres J. J. In: Liquid crystalline order in polymers. N. Y.: John Wiley, 1978.
2. Сокольская И. Б., Кочервинский В. В., Киреев В. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В., Биттирова Ф. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 911.
3. Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1275.
4. Powles J. G., Hunt B. I. Phys. Letters, 1965, v. 14, № 3, p. 202.
5. Шевелев В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2316.
6. Froix M. F., Williams D. J., Goedde A. O. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 354.
7. Connor T. M. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 2, p. 191.
8. Yano O., Wada Y. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 4, p. 669.
9. Pochan J. M., Hinman D. F., Nash R. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 10, p. 4115.
10. Odajima A., Sauer J. A., Woodward A. E. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 107.
11. Tonelli A. E. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 682.

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

Поступила в редакцию  
29.I.1982