

УДК 541.64:539.199:536.7

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ  
В ПОЛИ-бис-(ТРИФТОРЭТОКСИ)ФОСФАЗЕНЕ**

Литвинов В. М., Папков В. С., Тур Д. Р.

Релаксационными методами ЯМР изучен поли-бис-(трифторэтоокси)-фосфазен. Показано, что вращение звеньев цепи в мезоморфных областях полимера происходит с частотами  $\sim 10^9\text{--}10^{10}$  Гц и выше. Обнаружено, что температурная предыстория образца существенно влияет на фазовый состав полимера и молекулярную динамику. Наиболее плотная упаковка полимерных цепей и высокое содержание мезофазы достигается при ее формировании из аморфного расплава, а кристаллической фазы – из мезоморфного состояния.

Исследование молекулярных движений и фазового состава в жидкокристаллических полимерах является необходимой предпосылкой для понимания их физических свойств. Особый интерес представляет изучение взаимосвязи динамики полимерных цепей с характером их упаковки в мезофазе и фазовым составом полимера, а также анализ влияния на них температурной предыстории образца. Поли-бис-(трифторэтоокси)фосфазен

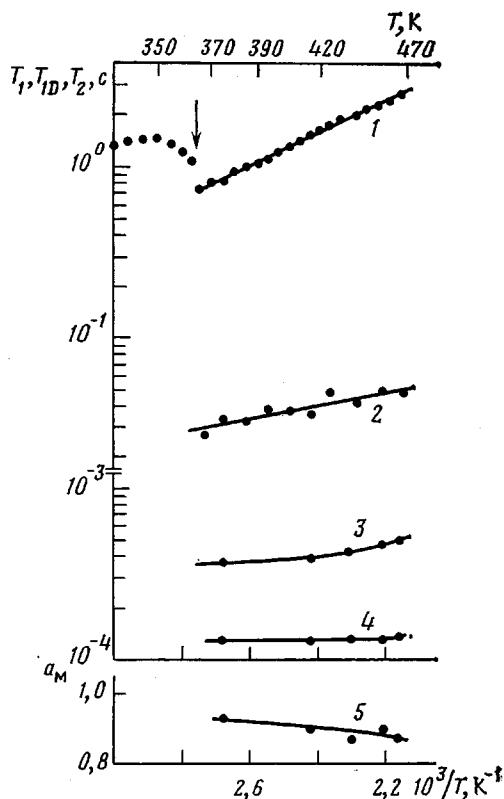
$$\text{OCH}_2\text{CF}_3$$
  
$$-\left[ -\overset{\text{I}}{\underset{\text{OCH}_2\text{CF}_3}{\text{P}}}=\text{N}- \right]_n - (\text{ПФ})$$
 – интересный объект для подобных исследований по ряду соображений.

Мезоморфное состояние в этом полимере существует в достаточно широком температурном интервале (350–530 К) [1]. Ниже 350 К ПФ находится в частично-кристаллическом, выше 530 К – в аморфном состоянии. Таким образом, кристаллическая фаза в ПФ может формироваться как из мезоморфного состояния, так и в процессе переосаждения. В свою очередь, образование мезофазы в ПФ возможно при плавлении частично-кристаллического полимера и при охлаждении аморфного расплава. Это дает широкие возможности для исследования особенностей формирования кристаллической и мезоморфной фаз и их молекулярно-динамических свойств от термической предыстории образца.

Для исследований молекулярных движений и фазового состава в ПФ применены релаксационные методики ЯМР, успешно используемые при изучении двухфазных полимеров [2].

Синтез ПФ осуществляли конденсацией линейного полидихлорфосфазена (ПДХФ) с трехкратным избытком 2,2,2-трифторэтата натрия в среде толуол – ТГФ при комнатной температуре в течение 3 ч в присутствии молекулярных сит ЗА [3]. ПДХФ получали полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена (т. пл. 385,5–386 К) в расплаве при 523 К в присутствии 0,05 мол. % октахлорциклотетрафосфазена в течение 50 ч в предварительно прогретой полимеризационной системе [4]. По окончании реакции выпавший в осадок ПФ отфильтровали, промыли этанолом и водой до нейтральной реакции и высушили при комнатной температуре до постоянного веса. Для удаления из него NaCl и мелких частиц молекулярных сит 1%-ный раствор полимера в ацетоне центрифугировали со скоростью 4000 об./мин в течение 4 ч, после чего полимер осадили 10-кратным избытком воды, отфильтровали и высушили до постоянного веса при комнатной температуре и остаточном давлении 1,33 Па. Содержание незамещенного хлора в ПФ  $0,017\pm 0,005\%$ ; характеристическая вязкость раствора в ТГФ при 298 К 3,78 дL/g;  $M_{\text{нн}}=1,84\cdot 10^7$ . Образец был помещен в ампулу диаметром 9 мм, ампула отвакуумирована и запаяна.

Измерения времен релаксации  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{1D}$  выполнены на многоимпульсном ЯМР-спектрометре SXP «Bruker» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Методики измерений времен релаксации описаны ранее [5]. Разделение спадов поперечной намагниченности на компоненты проводили на ЭВМ по методу наименьших квадратов.



Температурная зависимость времен релаксации  $T_1$  (1),  $T_{1D}$  (2),  $T_2'$  (3),  $T_2''$  (4) и доли компоненты спада поперечной намагниченности, характеризуемой временем релаксации  $T_2''$  (5). Мезоморфная фаза сформирована при охлаждении из аморфного расплава. Стрелкой отмечена температура фазового перехода частично-кристаллический полимер  $\rightleftharpoons$  мезоморфный полимер

Результаты измерений времен ядерной магнитной релаксации  $T_1$ ,  $T_{1D}$ ,  $T_2$  для образца ПФ, мезоморфная фаза которого сформирована при охлаждении из аморфного расплава, приведены на рисунке. Образец перед измерениями был нагрет до 535 К (т. е. выше температуры перехода мезофаза — аморфная фаза), выдержан при этой температуре ~3 мин и медленно охлажден. Измерения поперечной релаксации  $T_2$  позволили определить фазовый состав полимера. Спад поперечной намагниченности в изученном интервале температур состоял из двух компонент. Компонента с коротким временем релаксации  $T_2'' = (1,2-1,5) \cdot 10^{-4}$  с отнесена к поперечной релаксации в мезофазе, другая компонента с  $T_2' = (3,7-5) \cdot 10^{-4}$  с — к релаксации в аморфных областях (рисунок). Исходя из доли компоненты с временем релаксации  $T_2''(a_m)$ , определяли содержание мезофазы в образце. При увеличении температуры от 373 до 463 К наблюдается уменьшение  $a_m$  всего лишь от 0,92 до 0,88. Из этого следует, что аморфная и мезоморфная фазы сосуществуют в широком интервале температур и их содержание практически не зависит от температуры при  $373 \leq T \leq 463$  К.

Помимо фазового состава измерения времен релаксации позволили оценить молекулярную динамику в ПФ. Из результатов исследования диэлектрической и ядерной магнитной релаксации ряда полифосфазенов [6, 7] можно заключить, что частоты движений боковых заместителей в ПФ ( $-\text{OCN}_2\text{CF}_3$ ) выше ~360 К достаточно велики, и времена релаксации  $T_1$  и  $T_{1D}$  определяются главным образом движениями полимерной цепи. О высокой подвижности звеньев цепи в мезоморфных областях ПФ свидетельствуют следующие факты. Второй момент  $M_2$  формы линии ЯМР ' $\text{H}$ ' выше 363 К равен  $0,4-0,5 \text{ Гс}^2$ , а  $M_2^{^{31}\text{P}} \sim 0,2 \text{ Гс}^2$ . Расчет теоретического

**Параметры поперечной релаксации частично-кристаллического и мезоморфного ПФ \***

Образец ** №	T, K	$T_2^s$	$T_2^l$	Доля $T_2^s$	Форма спадов поперечной намагниченности	
		мкс			$T_2^s$	$T_2^l$
1	303	26,6	153	$a_{kp}=0,42$	Гауссова	Гауссова
2	363	202	430	$a_m=0,57$	»	Экспоненциальная
3	403	180	384	$a_m=0,57$	»	»
4	453	160	300	$a_m=0,70$	»	»
5	453	132	473	$a_m=0,90$	»	Гауссова
6	333	23,3	154	$a_{kp}=0,80$	»	»

\* Спады поперечной намагниченности разделяли на компоненты по следующим формулам:

$$M(t) = M(0) \left[ a e^{-(t/T_2^s)^2} + (1-a) e^{-(t/T_2^l)^2} \right] \text{ (образцы 2-4),}$$

$$M(t) = M(0) \left[ a e^{-(t/T_2^s)^2} + (1-a) e^{-(t/T_2^l)^2} \right] \text{ (образцы 1, 5, 6),}$$

где  $M(0)$  и  $M(t)$  — амплитуда сигнала при максимуме эха после  $90^\circ$  импульса в последовательности  $(2\pi-90^\circ)_x - \tau - 90^\circ_y$  и при времени  $t$  соответственно;  $a$  — доля компоненты, характеризуемой временем релаксации  $T_2^s$ .

\*\* 1-4 — полимер переосажден; 5 и 6 — полимер нагрет до 535 K, выдержан при этой температуре 3 мин и медленно охлажден. Температурная предыстория образца, предшествующая каждому из измерений, описана в тексте.

второго момента формы линии  $^{31}\text{P}$  для вращения звеньев цепи дает значение  $M_2 \approx 0,5 \text{ Гс}^2$  [8], что близко к экспериментальному  $M_2$ . Из этого следует, что в мезофазе ПФ должно происходить вращение звеньев полимерной цепи. Вид температурных зависимостей  $T_1$  и  $T_{1D}$  позволяет оценить минимальную частоту движений<sup>1</sup>. Линейный характер указанных зависимостей и их наклон свидетельствуют о том, что релаксация определяется главным образом одним видом движений — вращением звеньев цепи в мезофазе с частотами  $\sim 10^\circ - 10^{10}$  Гц и выше.

О влиянии термической предыстории образца на фазовый состав и молекулярную динамику ПФ можно судить по данным измерений  $T_2$ . Они, как показано выше, отражают фазовый состав полимера и могут быть использованы для сопоставления молекулярной подвижности в каждой из фаз в зависимости от предыстории образца.

Рассмотрим теперь результаты измерений  $T_2$  для ПФ переосажденного из раствора (методика переосаждения описана в экспериментальной части) при последовательном повышении температуры образца. Перед каждым измерением образец выдерживали 1 ч при температуре измерения, измеряли  $T_2$  и устанавливали следующую более высокую температуру. Кристаллическая фаза переосажденного образца была сформирована в процессе переосаждения, а мезоморфная — при плавлении этой кристаллической фазы. На основании полученных данных (таблица, образцы 1-4) можно заключить следующее. Степень кристалличности ПФ, переосажденного из раствора, невелика. Доля компоненты с временем релаксации  $T_2^s$  ( $a_{kp}$ ), характеризующая релаксацию протонов в кристаллической фазе и в наименее подвижных участках цепи в аморфной фазе (частоты движений  $v_c \lesssim 10^4$  Гц), составляет 0,42. Указанная величина, называемая динамической степенью кристалличности полимера, обычно близка или несколько больше степени кристалличности полимера, определяемой методом рентгенографии [9].

После плавления кристаллической фазы в этом образце он содержит мезоморфные и аморфные области. Сопоставление параметров поперечной

<sup>1</sup> Измеряемые значения  $T_{1D}$  в нашем случае определяются главным образом молекулярной динамикой в упорядоченных областях, т. е. в мезофазе. Времена продольной релаксации ввиду высокого содержания мезофазы также характеризуют в основном движения полимерных цепей в мезофазе.

релаксации для мезоморфного ПФ (таблица, образцы 2–4) показало, что чем выше температура, при которой формируется мезофаза, тем большее содержание мезофазы  $a_m$  и короче время  $T_2^*$ , характеризующее ее. С повышением температуры формирования мезофазы от 363 до 453 К содержание ее увеличивается от 0,57 до 0,70, а время релаксации  $T_2^*$ , соответствующее ей, уменьшается от 202 до 160 мкс. Такое уменьшение  $T_2^*$  свидетельствует о некотором дополнительном ограничении подвижности в мезоморфных областях ПФ, а следовательно, и о дальнейшей более плотной упаковке полимерных цепей в мезофазе. Одновременное уменьшение  $T_2^*$  от 430 до 300 мкс обусловлено ограничением подвижности и в аморфных областях ПФ. Таким образом, измерения  $T_2$  показали, что по мере повышения температуры происходит развитие движений полимерной цепи в мезоморфных областях ПФ, что способствует совершенствованию структуры мезофазы и увеличению ее содержания. Наиболее упорядоченная мезофаза и максимальное ее содержание достигается при формировании мезофазы в процессе охлаждения аморфного расплава. Согласно приведенным данным, содержание мезофазы в образце, медленно охлажденном от 533 К, составляет при 453 К ~0,9, а  $T_2^*=132$  мкс. Интересно отметить, что кристаллизация такого образца при дальнейшем охлаждении его до комнатной температуры приводит к более высокой степени кристалличности и большему совершенству кристаллической фазы ( $a_{kp}=0,80$ ,  $T_2^*=23,3$  мкс), чем в исходном образце, полученном переосаждением ( $a_{kp}=0,42$ ,  $T_2^*=26,6$  мкс) (таблица, образцы 1 и 6).

Таким образом, исследование ПФ релаксационными методами ЯМР позволяет сделать следующие выводы. Основное движение звеньев цепи в мезофазе поли-бис-(трифтотретокси)фосфазена — их вращение. Оно происходит с частотами  $\sim 10^9$ – $10^{10}$  Гц и выше. Температурная предыстория образца значительно влияет на фазовый состав полимера и молекулярную динамику полимерных цепей. Наиболее совершенная упаковка макромолекул и высокое содержание мезоморфной и кристаллической фаз достигается при их формировании из аморфного расплава и мезоморфного состояния соответственно. Можно полагать, что совершенствованию структуры мезофазы и увеличению ее содержания при повышении температуры способствует развитие движений цепи в мезофазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шнейдер Н. С., Деспер К. Р., Бирс Дж. Дж. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Мир, 1981, с. 314.
2. McBrierty V. J., Douglass D. C. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1981, v. 16, p. 295.
3. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. Acta Polymertica, 1982, v. 33, № 10, p. 598.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Acta Polymertica, 1980, v. 31, № 9, p. 568.
5. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 4, с. 900.
6. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Казанцева В. В., Голина С. И., Сокольская И. Б. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 683.
7. Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1275.
8. Alexander M. N., Desper C. R., Sagalyn P. L., Schneider N. S. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 721.
9. Richardson M. J. British Polymer J., 1969, v. 1, № 3, p. 132.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
31.V.1984