

щие системе ТФА (31,2 вес. %) + ПС+*o*-ДНБ (6,2 вес. %), получим $\Delta E = -0,10$ эВ, что меньше экспериментального значения $\Delta E_1 = 0,46$ эВ (рис. 1).

Следует, однако, учитывать, что при введении полярных молекул вследствие взаимодействия дипольных моментов примесных молекул с носителем заряда ширина энергетического распределения прыжковых центров увеличивается на величину порядка 0,3 эВ [10]. Это вносит свой вклад в уменьшение μ и возрастание ΔE при введении полярной добавки. С этих позиций можно объяснить следующий интересный экспериментальный факт. При концентрации *o*-ДНБ 6,2 вес. % подвижность уменьшается в 300 раз (таблица), тогда как отношение Больцмановских факторов, вычисленных по экспериментальным значениям энергии активации μ ($\Delta E_2 = 0,18$ и $\Delta E_1 = 0,46$ эВ, рис. 2), составляет величину $\exp(-\Delta E_2/kT)/\exp(-\Delta E_1/kT) = 7,3 \cdot 10^4$. При транспорте по прыжковым центрам с широким распределением энергий локализации (~0,5 эВ) дрейфовая подвижность и ее энергия активации определяется временем прыжков носителей с наиболее низкими энергиями, что и приводит к существенной разнице между изменением μ и Больцмановским фактором при введении полярных добавок.

Таким образом, уменьшение дрейфовой подвижности дырок и возрастание ее энергии активации с увеличением полярности полимерной среды обусловлено увеличением энергии реорганизации и ширины статического распределения энергий локализации заряда на прыжковых центрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mort J., Pfister G., *Grammatica S.* // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 693.
2. Pfister G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 3676.
3. Stolka M., Yanus J. F., Pai D. N. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4707.
4. Domes H., Leyrer R., Haarer D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 4522.
5. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971. С. 172.
6. Spear W. E. // J. Non-Crystal. Solids. 1969. V. 1. P. 197.
7. Gill W. D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 5033.
8. Гуревич Л. В., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974. С. 320.
9. Sahyun M. R. // Photographic Sci. and Engng. 1984. V. 28. P. 185.
10. Duke C. B., Salaneck W. R., Fabish T. J. // Phys. Rev. 1978. V. 18. P. 5717.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1988

УДК 541.64:539.199

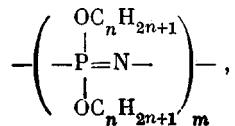
ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИФОСФАЗНЫХ ПЛЕНОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

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

Большой научный интерес представляют гребнеобразные полимеры, способные к образованию мезофазы путем упорядоченного расположения боковых цепей [1]. Как показано в работах [2, 3], возможность образования ЖК-структур в полимерах и ее устойчивость зависят от способ-

ности к движению боковых мезогенных групп. Было показано, что для образования ЖК-фазы нужно разделить движение боковой и главной цепей. Обычно это делали путем введения длинного гибкого шарнира. Так как эти исследования были проведены на полимерах только с углеродной главной цепью, они не позволили выявить влияние природы главной цепи на свойства образующейся мезофазы. При исследовании силоксановых гребнеобразных полимеров в работе [4] установлена взаимосвязь типа шарнирного соединения с характером и свойствами мезофазы, но не отмечено влияние особенностей главной цепи на процесс упорядочения в боковых цепях.

Методами импульсного ЯМР и диэлектрической спектроскопии нами был исследован ряд полидиалкохифосфатов (ПАФ) с общей формулой



где $n=1, 2, 4, 6, 8, 12$.

С ростом длины боковой цепи в ряду ПАФ наблюдается рост температуры перехода T_g , обусловленного переориентацией боковой цепи как целого в отличие от наблюдавшегося в органических полимерах с аналогичными боковыми цепями уменьшения T_g с увеличением бокового радикала. Это означает, что начиная уже с $n=2$, движение боковых цепей в ряду ПАФ определено их взаимодействием, возрастающим по мере роста длины боковой цепи, что проявляется в увеличении T_g (рис. 1). Это свидетельствует о самостоятельности движения боковых цепей в ПАФ, за что ответственна природа главной цепи данных полимеров.

В отличие от большинства рядов полимеров с алкильными боковыми цепями, где наблюдалось асимптотическое уменьшение температуры стеклования T_a с увеличением длины боковой цепи, в ПАФ зависимость $T_a(n)$ имеет перегиб при $n=5$ (рис. 2), т. е. взаимодействие уже относительно коротких боковых цепей в ПАФ вызывает значительные изменения в сегментальном движении макромолекул.

На температурных зависимостях времени спин-решеточной релаксации T_1 в ряду ПАФ не наблюдается третьего минимума T_1 (рис. 3), отождествляемого в рядах органических полимеров со сходными боковыми цепями с процессом сегментальной подвижности [1]. Анализ данных динамических методов измерения ПАФ позволяет сделать вывод о том, что в низших членах ряда более высокотемпературный минимум T_1 (α_β -минимум) обусловлен сегментальным движением. Начиная с $n=4$, основной вклад в образование α_β -перехода дает процесс переориентации боковых цепей вокруг связи Р—О, а отдельного процесса, связанного с проявлением сегментальной подвижности, на зависимостях $T_1(T)$ не наблюдается. Так как резонансные ядра H^1 находятся в ПАФ только в боковой цепи, данный факт свидетельствует о том, что сегментальное движение не может вовлечь возросшую боковую цепь в движение, коррелированное с движением главной цепи. Это означает, что начиная с $n=4$, боковая цепь движется достаточно независимо от главной.

Отмеченные особенности молекулярного движения в ПАФ по сравнению с рядами органических полимеров с боковыми алкильными радикалами мы связываем с природой главной цепи в ПАФ, а именно с ее повышенной гибкостью. Действительно, в силу близких размеров сегментов и боковых цепей взаимодействие последних вносит относительно больший вклад в характеристики молекулярного движения в ПАФ по сравнению с органическими полимерами. Главная фосфатная цепь, обладающая высокой гибкостью, в большей мере является элементом, подстраивающимся под движение боковых групп, а ее собственное движение слабо передается боковым цепям.

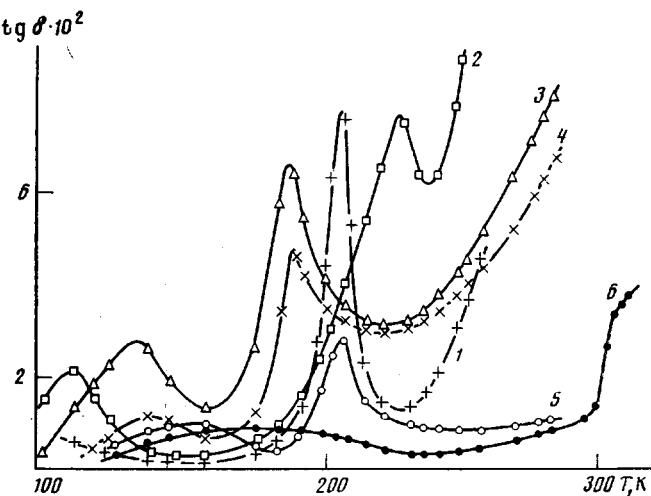


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в ряду ПАФ при частоте 1 кГц для $n=1$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 12 (6)

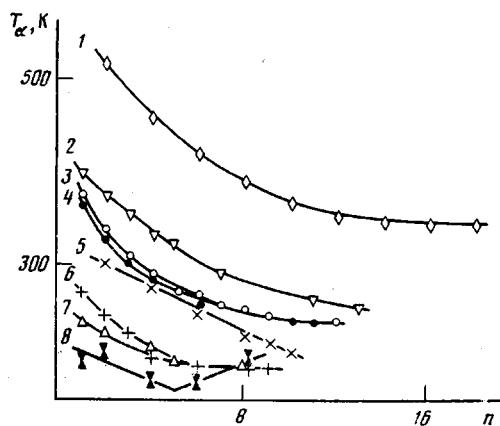


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость T_α от числа атомов углерода n в боковой алкильной цепи: 1 – полималеимиды, 2 – полифенилены, 3 – полиметакрилаты, 4 – полигитаконаты, 5 – ПС, 6 – полиакрилаты, 7 – полиалкилвиниловые спирты, 8 – полифосфазены

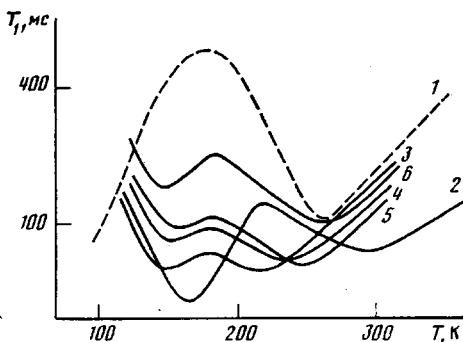


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость T_1 в ряду ПАФ с $n=1$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 12 (6)

Следовательно, можно предположить, что если в полимере имеется структурная упорядоченность боковых групп, то тепловое движение основной цепи позволит сохранить ее в температурном интервале, ширина которого находится в обратной зависимости от величины барьера внутреннего вращения основной цепи.

Действительно, в ПАФ, обладающих наиболее низкими значениями барьеров внутреннего вращения из наблюдавшихся в полимерах [5], кристаллическая структура не меняется в течение 150–200° после начала сегментального движения [6]. При температуре перехода кристалл – жидккий кристалл лишь частично разрушается структурная упорядоченность боковых цепей, что приводит к образованию мезофазы в ПАФ. Необычно широкую область ее существования в ПАФ считаем обязанной слабой коррелированности движений боковой и основной цепей, обусловленной повышенной гибкостью последней.

Таким образом, сопоставление характеристик процессов молекулярной подвижности в рядах с одинаковыми по природе и размерам боковыми группами, но с разной основной цепью (углеродная, фосфазеновая) позволяет выявить роль главной цепи как элемента, ответственного за температурную область существования ЖК-состояния в полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидккие кристаллы. М., 1980. 303 с.
2. Finkelmann H., Ringsdorf H., Wendorff H. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. № 2. S. 273.
3. Bresci B., Frosini N., Lupinacci D., Magagnini P. L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. В. 1. № 3. S. 183.
4. Finkelmann H., Rehage G. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. В. 1. № 1. S. 31.
5. Олкок Г. Фосфороазотистые соединения. М., 1976. 535 с.
6. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. // Organometallic Polymers. New Orleans, 1977. Р. 271.

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

Поступила в редакцию
21.III.1988