

УДК 541.64:539.2

В. Г. Куличихин, Е. К. Борисенкова, Д. Р. Тур,  
 В. В. Баранчева, И. И. Константинов, Е. М. Антипов,  
 В. Е. Древаль, Н. А. Платэ

**РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
 ПОЛИ(*bis*-(ТРИФТОРЭТОКСИ)ФОСФАЗЕНА) В СВЯЗИ  
 С ЕГО СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ**

На основании комплексного исследования температур переходов, структуры и реологических свойств поли(*bis*-(трифторэтоокси)фосфазена) с  $M_w=1,1 \cdot 10^7$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,4$  составлена общая картина физического поведения мезофазного полимера, не содержащего в цепях мезогенных групп, в температурном интервале  $-150 - +250^\circ$ . Особый интерес представляют реологические свойства полимера в состоянии мезофазы. Для них характерно наличие предела текучести, абсолютная величина которого возрастает с понижением температуры, низкая вязкость расплава, контракция струи на выходе из капилляра, фибрillизация в условиях резкого изменения сечения системы вискозиметрическая бомба-капилляр и т. д. Обсуждено сходство и различие реологических свойств полимера с наполненными изотропными полимерами, с одной стороны, и жидкокристаллическими жесткоцепными — с другой.

Поли(*bis*-(трифторэтоокси)фосфазен) —  $N=P(OCH_2CF_3)_2$  — (ПФ) является одним из основных представителей важного и сравнительно нового класса полимеров с неорганической основной цепью — полироганофосфазенов. Для этих полимеров характерны высокая гибкость цепи, низкая температура стеклования, огнестойкость, хорошее сопротивление действию растворителей, пленкообразующие свойства. Они весьма перспективны в качестве полимеров биомедицинского назначения [1, 2]. ПФ обладает необычными структурными характеристиками. Их главная особенность состоит в том, что в зависимости от температуры этот полимер, подобно жесткоцепным жидкокристаллическим полимерам, может находиться в кристаллическом, мезоморфном и изотропном состояниях.

Исследования реологических свойств ПФ малочисленны и сводятся главным образом к изучению температурных зависимостей вязкоупругих характеристик при его динамическом деформировании [1, 3, 4]. Во всех исследованиях использовался ПФ с очень широким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 10$ ), что затрудняет понимание полученных результатов, так как большая ширина ММР может затушевывать основные реологические закономерности поведения [5], а также влиять на структуру полимера. Настоящая работа посвящена комплексному изучению реологического поведения ПФ с узким ММР в связи с особенностями структуры и ее изменением под влиянием температуры и приложенного механического поля.

ПФ с узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1,1$ ) и  $M_w=1,1 \cdot 10^7$  был синтезирован в растворе согласно работе [6]. Из-за небольших количеств дефектных звеньев ПФ нестабилен при высоких температурах. Это приводит к снижению его молекулярной массы при нагревании. Измерения характеристической вязкости в ТГФ после прогревания при  $270^\circ$  показало, что особенно сильно  $[\eta]$  падает в течение первого часа пребывания при высокой температуре (в  $\sim 6$  раз). В последующие 4 ч  $[\eta]$  снижается всего в 2 раза. Поэтому в случае длительных реологических экспериментов образцы ПФ предварительно выдерживали при  $T \geq 250^\circ$  в течение 1 ч. При этом величина ММ снижалась до  $10^6$ , а также снималась термическая и механическая предыстория.

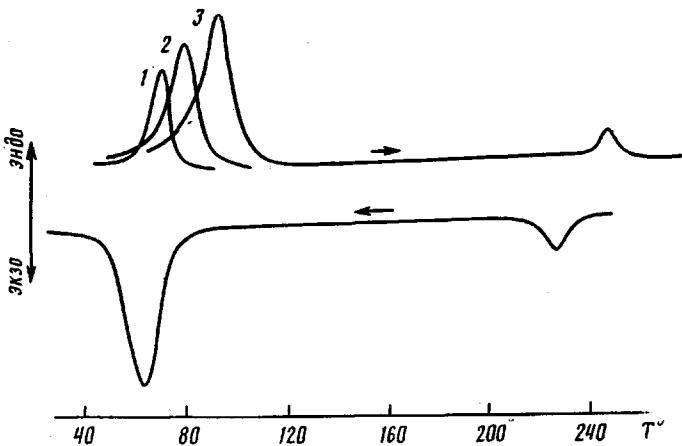


Рис. 1. Термограмма нагревания и охлаждения ПФ. Цифры у кривых соответствуют номерам циклов нагревания

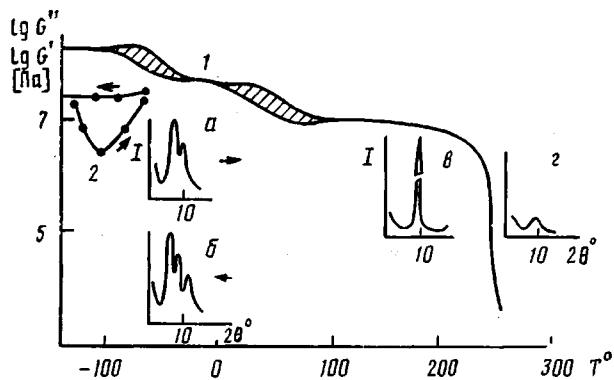


Рис. 2. Зависимость модуля накопления  $G'$  (1) и модуля потерь  $G''$  (2) от температуры. Дифрактограммы получены при температурах  $<70^\circ$  (а),  $70-90^\circ$  (б),  $90-250^\circ$  (в) и  $>250^\circ$  (г).  
Пояснения в тексте

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2м [7] при скоростях нагревания и охлаждения 8 град/мин. Для рентгенографических измерений использовали фотометод (аппарат ИРИС-М3) и дифракционный метод (прибор ДРОН-3,0). Морфологию экструдатов изучали методом электронной сканирующей микроскопии (микроскоп «Hitachi S-507»).

Вязкоупругие характеристики ПФ (модули упругости  $G'$  и потерь  $G''$ ) измеряли в режиме динамического сдвигового деформирования на приборе ДХП-1 [8] при частоте деформирования 0,1 Гц и скорости изменения температуры 0,5–1 град/мин. Амплитуда деформации равна 0,6%. Ее изменение в несколько раз не влияло на полученные результаты. В опытах при низких температурах (от  $-150$  до  $+110^\circ$ ) образцы имели форму прямоугольных полосок, отлитых из раствора в ТГФ. При более высоких температурах испытания проводили в рабочем узле типа «цилиндр – цилиндр». Полимер загружали в зазор между цилиндрами при  $120^\circ$ . Испытания при непрерывном сдвиговом деформировании проводили на микровискозиметре МВ-2 и капиллярном вискозиметре постоянных давлений КВПД-1 [9] в среде аргона. Использовали капилляры с отношением длины к диаметру, равным 10 и 5. Результаты обрабатывали по общепринятой методике [9].

В области положительных температур  $T$  для ПФ обнаруживаются два эндотермических пика, которым отвечают температуры переходов  $T(1)$  и  $T_m$  (рис. 1). Температура  $T(1)$  и соответствующая ей энталпия перехода  $\Delta H(1)$  повышаются при повторном нагревании до температур ниже  $T_m$  от  $69^\circ$  до  $78^\circ$  и от 1,85 до 3,58 кДж/моль соответственно. Последующие циклы нагревания в этом же режиме на величины  $T(1)$  и  $\Delta H(1)$  не влияют. Однако прогревание образца выше  $T_m$  приводит к увеличению  $T(1)$  до  $91^\circ$ , а  $\Delta H(1)$  до 6,69 кДж/моль. Температура  $T_m$  и соответствующая

ей энталпия перехода  $\Delta H_m$  при повторных циклах нагревание – охлаждение не меняются и оказываются равными  $247^\circ$  и  $1,0 \text{ кДж/моль}$ . Таким образом, нагревание до температур выше  $T_m$  устраняет влияние предыстории образца на его структуру, связанное в основном с различными степенью кристалличности и совершенством кристаллов. Прогревание увеличивает долю кристаллической фазы ПФ, причем при переходе через  $T_m$  и последующем охлаждении полимер становится кристаллическим практически на 100% [10]. Тот факт, что  $\Delta H(1)$  существенно выше  $\Delta H_m$  свидетельствует о том, что основные структурные изменения в ПФ происходят в области температуры  $T(1)$ . Полученные значения температур и энталпий переходов находятся в соответствии с литературными данными [3, 10]. Температура  $T(1)$  отвечает переходу из кристаллического в мезоморфное, а  $T_m$  – из мезоморфного в изотропное состояние.

В описанных экспериментах были установлены температурные области, наиболее важные для реологических экспериментов. Особый интерес представляет область мезофазы, которая простирается от  $\sim 70$  до  $\sim 250^\circ$ . Столь широкий температурный интервал существования мезофазы позволяет детально изучить особенности реологического поведения анизотропных полимеров, не содержащих в цепях мезогенных групп, в широком интервале температур. Но прежде чем перейти к описанию результатов экспериментов по исследованию реологических свойств ПФ в условиях установившегося сдвигового течения при  $T > T(1)$ , рассмотрим особенности релаксационных и фазовых переходов, полученные динамическим механическим методом. В области высоких температур эти данные могут быть сопоставлены с данными ДСК, в то время как при низких температурах они дают новую информацию о релаксационных характеристиках ПФ.

На температурных зависимостях компонент комплексного динамического модуля упругости в области отрицательных температур регистрируются две релаксационные области: перегиб на кривой  $G'(T)$  в области  $-60^\circ$  и минимум на кривой  $G''(T)$  при  $-110^\circ$  (рис. 2). Первая область обусловлена расстеклованием ПФ, а вторая – неким вторичным релаксационным переходом, связанным, возможно, с проявлением локальной подвижности боковых заместителей. Особенностью этого перехода является его «монотропная природа» (он проявляется только в цикле нагревания). Более детальное изучение релаксационной подвижности ПФ в этой области температур проводится в настоящее время.

В области положительных температур перегиб на кривой  $G'(T)$  при  $60$ – $70^\circ$  соответствует переходу из кристаллического в мезоморфное состояние. Несовпадение значений модуля  $G'$  при нагревании и охлаждении в данном случае, несомненно, объясняется увеличением степени кристалличности ПФ, побывавшего в мезофазе, и согласуется с данными ДСК. По-видимому, тем же обусловлена и невоспроизводимость  $G'$  в области стеклования. Дело в том, что в низкотемпературных исследованиях при охлаждении ПФ до  $-160^\circ$  использовали выделенные из раствора образцы, степень кристалличности которых не превышала 40%.

При повышенных температурах из-за существенной пластичности ПФ оказалось невозможным измерить его вязкоупругие характеристики на образцах в форме пластины, полученных из раствора. Тем не менее при низкотемпературной загрузке ПФ в зазор между коаксиальными цилиндрами и быстром нагревании до  $\sim 240^\circ$  величина  $G'$  оказывается близкой к измеренной при  $110^\circ$ . Дальнейшее нагревание до  $250^\circ$  сопровождается резким снижением модуля вследствие перехода полимера в изотропный расплав.

Судя по величинам модуля упругости ( $\sim 10^7 \text{ Па}$ ), а также значениям тангенса угла механических потерь, мезофаза соответствует переходной зоне от текущего к высокоэластическому состоянию; при этом система в условиях малоамплитудных гармонических колебаний ведет себя как квазисплюшита.

Рассмотренные зависимости  $\lg G'(T)$  в области  $T(1)$  –  $T_m$  отражают изменение молекулярной подвижности ПФ в процессе его нагревания и

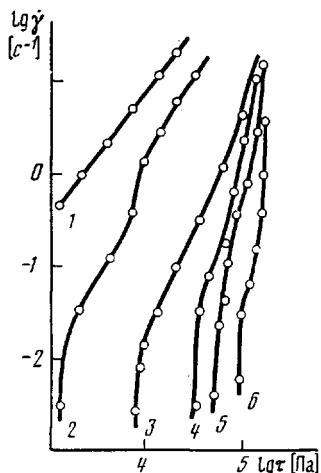


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\tau$  при 250 (1), 240 (2), 225 (3), 190 (4), 162 (5) и 120° (6)

Рис. 4. Микрофотография экструдата ПФ, содержащего волокна.  $\times 2000$



Рис. 4

охлаждения. Указанные изменения могут быть обусловлены перестройкой структуры полимера как на уровне элементарной ячейки, так и на морфологическом уровне. В случае ПФ следует иметь в виду, что полимер, выделенный из раствора, и полимер, нагретый до температур выше  $T_g$  (1) и охлажденный до комнатной, имеют разные кристаллографические ячейки, о чем свидетельствуют дифрактограммы, приведенные на рис. 2. ПФ до отжига имеет  $\alpha$ -орторомбическую, а после отжига  $\gamma$ -орторомбическую решетку [11, 12]. Кроме того, отжиг увеличивает степень кристалличности ПФ, о чем уже говорилось выше. Удивительна структура ПФ в состоянии мезофазы. Элементарную ячейку мезофазы можно представить в виде видоизмененной орторомбической с хорошим ориентационным порядком вдоль развернутых цепей и отсутствием трансляционного порядка в этом направлении; высоким трансляционным порядком вдоль одного из кристаллографических направлений и паракристаллическим порядком вдоль ортогонального направления в базисной плоскости. Фактически это лабильная слоевая структура, но неизвестно, достаточно ли такой лабильности для крупномасштабного течения. Относящиеся к этому данные приведены на рис. 3.

Эволюция формы кривых течения по мере снижения температуры отражает превращение практически ньютоновской жидкости в вязкопластическую с пределом текучести  $\tau_m$  и далее в твердообразную систему. При  $T > T_m$  изотропный расплав имеет необычно низкую для гибкоцепного полимера с  $M \sim 10^6$  вязкость, равную при  $\tau = 10^3$  Па всего  $3 \cdot 10^3$  Па·с. Заметим, что при одинаковой с ПФ степенью полимеризации вязкость расплавов линейного ПЭ на 2–3 порядка выше [13]. Причины такого поведения изотропных расплавов ПФ недостаточно ясны, хотя существует мнение [14] о высокой компактности молекулярных клубков ПФ и возможности проявления эффекта динамического изменения конформации («растягивания») при сближении мономерных звеньев соседних молекул, каждое из которых содержит шесть электроотрицательных атомов фтора. Оба фактора способствуют снижению гидродинамического сопротивления в потоке.

При температурах ниже  $T_m$  появляется и развивается с удалением от нее область пластического течения. В пределе кривые течения трансформируются в практически вертикальные участки, параллельные оси ординат. При  $\tau > \tau_m$  ПФ ведет себя как неニュтоновская жидкость. Отклонение от линейности (аномалия вязкости) резко возрастает с понижением температуры.

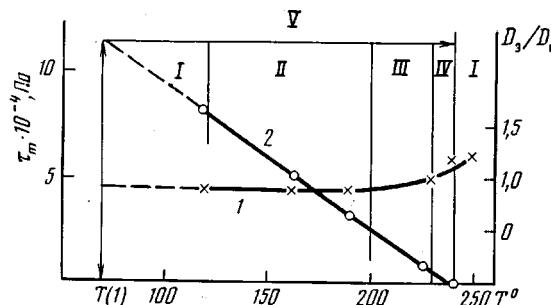


Рис. 5. Зависимость морфологических форм экструдата, величины его разбухания  $D_3/D_k$  (1) и предела текучести  $\tau_m$  (2) от температуры. I – хрупкий неориентированный экструдат, II – слоистая структура, III – волокнистая структура, IV – волокнистая оболочка с хрупкой структурой, V – область напряжений сдвига, отвечающих скольжению экструдата

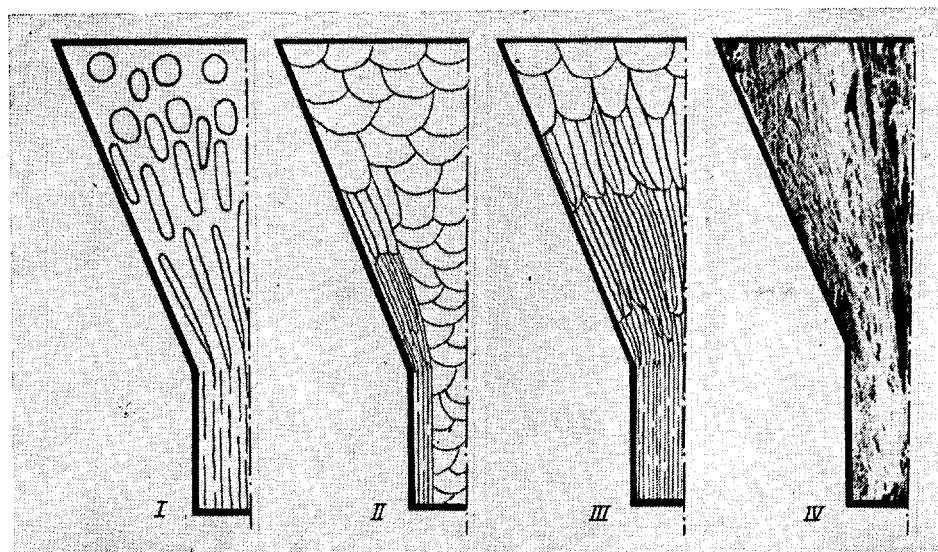


Рис. 6. Схема образования волокон на входе из резервуара в канал: I – для расплава смесей несовместимых полимеров, II, III – для ПФ по мере роста напряжения сдвига, IV – микрофотография ПФ на входе в канал.  $\times 600$

Таким образом, ПФ в состоянии мезофазы ведет себя как сильно структурированная, но способная к пластическим деформациям система. Определенные представления о механизме течения можно получить из аналогии форм кривых течения ПФ и ЖК-полимерных систем [15]. Течение таких систем в определенной области скоростей и напряжений сдвига осуществляется на уровне доменов. Структурные особенности мезофазы ПФ позволяют предположить доменный характер течения и в этом случае. Более того, для столь специфической слоистой структуры естественно различие в дефектности в разных кристаллографических направлениях, поэтому нужно ожидать существования протяженных участков, сохраняющих внутреннюю структуру, в условиях деформационных воздействий. В этом случае предел текучести отражает, по-видимому, прочность матрицы мезофазы в наименее упорядоченном направлении. Преодоление его означает нарушение монолитности (диспергацию) системы и сохранением порядка в остальных направлениях. С повышением температуры разрушение такой структуры облегчается, о чем свидетельствует снижение вязкостных и вязкоупругих характеристик, а также предела текучести. В целом приближение температуры опыта к  $T_m$  в сочетании с высокими величинами касательных напряжений приводит к «расшатыванию» доменной структуры и переходу к молекулярному течению.

Этому процессу отвечает снижение величин вязкости. В реологическом отношении аналогичное поведение проявляют жидкокристаллические смектики, в то время как для нематиков вязкость в изотропном состоянии выше, чем в анизотропном [15].

Особенности структуры и реологических свойств мезофазы ПФ приводят к необычному для гибкоцепных полимеров явлению, состоящему в возникновении в экструдатах системы непрерывных волокон (макрофибрилл) с диаметром в несколько мкм. Точнее установить диаметр невозможно, поскольку макрофибриллы являются сложным в морфологическом отношении образованием, состоящим из микро- и субмикрофибрилл (рис. 4). Доля макрофибрилл в поперечном сечении экструдата определяется температурой и приложенным напряжением сдвига, точнее, его удаленностью от предела текучести. Так, при  $240^\circ$  и напряжении  $2 \cdot 10^3$  Па, т. е. близкому к  $\tau_m$ , волокнистые структуры образуются только в поверхностном слое экструдата. Тонкая оболочка и сердцевина остаются монолитными. При увеличении  $\tau$  до  $4 \cdot 10^3$  Па толщина волокнистого слоя возрастает, а при более высоких значениях  $\tau$  волокна пронизывают уже все поперечное сечение экструдата.

Своеобразная диаграмма существования различных морфологических форм приведена на рис. 5. Здесь же показаны зависимости предела текучести и величины разбухания экструдата от температуры. Образование волокон наблюдалось в интервале температур  $160$ – $240^\circ$  (зоны II–IV). При более низких и более высоких температурах (зоны I) были получены хрупкие неориентированные экструдаты. В общем случае совершенство волокнистой структуры ухудшалось при снижении температуры. Как следует из рентгенограмм, полученных при комнатной температуре, ПФ в волокнах находится в высокоориентированном кристаллическом состоянии. В то же время экструдаты, а также их участки, не содержащие волокон, обладают неориентированной или слабоориентированной структурой.

Таким образом, ПФ в определенных условиях может образовывать при экструзии высокоориентированную самоармированную систему. Сохранение ориентации в такой системе на выходе из канала объясняет необычные данные по температурной зависимости диаметра экструдата (рис. 5). Отношение  $D_a/D_k$ , где  $D_a$  – диаметр экструдата,  $D_k$  – диаметр канала, характеризующее высокоэластическое восстановление ПФ на выходе из капилляра, в широком интервале температур оказывается близким и даже меньшим единицы, тогда как для изотропных расплавов гибкоцепных полимеров оно достигает нескольких единиц [16]. Столь низкие значения фактора разбухания отмечались для некоторых ЖК-полимеров и наполненных систем [17, 18] и в общем случае связывались либо с существованием предела текучести, который препятствует релаксации напряжений и восстановлению высокоэластической деформации, либо с наличием отрицательной первой разности нормальных напряжений.

Образование волокнистых структур в экструдатах ранее наблюдалось в случае индивидуальных ЖК-термотропных жесткоцепных полимеров [17, 19, 20], а также для смесей несовместимых изотропных полимеров [21]. Встает вопрос об общих причинах образования волокон при экструзии полимерных систем.

В случае смесей полимеров волокнообразование обусловлено коалесценцией и вытягиванием в тонкие нити капель полимера дисперсной фазы в зоне входа в канал (схема на рис. 6) [21]. По-видимому, в основе фибриллизации при экструзии ПФ (как и ЖК-полимеров) лежит образование и ориентация доменов в тех же условиях. На входе в канал существуют два вида течения: сдвиг и одноосное растяжение. Растяжение является более ориентирующим видом деформирования, чем сдвиг, причем реализуется в основном в зоне оси канала, тогда как сдвиг наиболее интенсивен у стенки. Предел текучести при растяжении  $\sigma_m = \sqrt{3} \tau_m$ . Поэтому можно предположить, что при малых напряжениях превышается только  $\tau_m$  в пристенной области, тогда как при больших напряжениях можно ожидать и превышения  $\sigma_m$ , и расширения зоны действия высоких касательных напряжений к центру канала. В зависимости от вклада ви-

дов течения и уровня напряжений можно получить либо волокнистую оболочку и монолитную неориентированную сердцевину (рис. 6), либо тонкую сплошную оболочку, наполненную макрофибрillами. Высказанное выше предположение было подтверждено экспериментально при использовании разборного капилляра и анализа морфологии ПФ в зоне входа в канал методом растровой электронной микроскопии. Оказалось, что фибрillизация происходит в заходном конусе на входе в канал, что и предполагалось.

Причина возникновения при простом продавливании через капилляр дискретной системы, по-видимому, состоит в термодинамической неустойчивости идеально ориентированного ансамбля макромолекул и необходимости распада его на набор микрообластей, разделенных поверхностями раздела. Однако этот вопрос нуждается в дополнительной теоретической и экспериментальной проработке.

Рассмотренные данные свидетельствуют о сложном характере реологического поведения ПФ. Для него характерны гистерезисные явления при измерении вязкоупругих характеристик, наличие предела текучести в мезоморфном состоянии, исключительно низкая вязкость в изотропном состоянии, самоармирование с образованием ориентированных волокнистых структур при продавливании мезофазного полимера через капилляр. Ряд этих черт сближает ПФ с наполненными композициями изотропных полимеров, содержащих высокоструктурирующий наполнитель, и со смесями несовместимых полимеров. Вместе с тем реологическое поведение ПФ в мезоморфном состоянии во многом сходно с поведением жесткоцепных жидкокристаллических полимеров.

Для обеих систем течение в мезоморфном состоянии происходит на уровне перемещения, деформации и разрушения его доменов. Сам процесс образования реологических доменов как единиц течения обуславливает наличие предела текучести. Лабильность ЖК- и мезоморфной структуры вызывает чувствительность реологических свойств к термической и механической предыстории. Тем не менее принципиальное отличие в строении макромолекул (ПФ в отличие от ЖК жесткоцепных систем не содержит мезогенных групп), а следовательно и в механизме изменения жесткости по температурной шкале не позволяет пока поставить знак равенства между жесткоцепными и гибкоцепными мезоморфными системами. В последнем случае нам приходится иметь в виду то обстоятельство, что определяемая в разбавленных растворах величина сегмента Кунана в коей мере не отражает реальную жесткость макромолекул ПФ в состоянии мезофазы.

Авторы благодарят Е. М. Белавцеву и Л. Г. Радченко за получение электронно-микроскопических снимков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнейдер Н. С., Деснер С. Р., Барс Дж. Дж. // Жидкокристаллический порядок в полимерах. Гл. 9/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. 352 с.
2. Allcock H. R., Austin P. E., Neenan T. X., Sisko J. T., Blonsky P. M., Shriner D. F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1508.
3. Choy I. C., Magill J. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 2495.
4. Masuko T., Simeone R. L., Magill J. H., Plazek D. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2857.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
6. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 8. P. 598.
7. Котельников Г. В., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2622.
8. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. № 11. С. 1402.
9. Малкин А. Я., Чайых А. Е. // Диффузия и вязкость. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
10. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
11. Kojima M., Magill J. H. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 3. С. 649.
12. Magill J. H., Peterman J., Rieck U. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 7. P. 570.

13. Красникова Н. П., Древаль В. Е., Котова Е. В., Плотников Е. П., Виноградов Г. В., Белов Г. П., Пельцбауэр З. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1423.
14. Aharoni S. M. // J. Macromolec. Sci. B. 1982. V. 21. № 1. P. 105.
15. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Панков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
16. Менделесон Р. А., Фингер Ф. Л., Бэгли Е. Б. // Вязкоупругая релаксация в полимерах М., 1977. С. 178.
17. Baird D. G. // Polymer Liquid Cryst. Proc. 2-nd Symp. Div. Polymer Chem. N. Y.; L., 1985. P. 119.
18. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забугина М. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 614.
19. Shimanura K., White J. L., Feller J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
20. Ide Y., Chung T.-S. // J. Macromolec. Sci. B. 1984-85. V. 23. № 4/5. P. 497.
21. Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Аблазова Т. И., Юдин А. В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 200.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
29.01.1988

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

V. G. Kulichikhin, Ye. K. Borisenkova, D. R. Tur, V. V. Barancheeva,  
I. I. Konstantinov, Ye. M. Antipov, V. Ye. Dreval', N. A. Platé

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR  
OF POLY[bis-(TRIFLUORETHOXY)PHOSPHAZENE] RELATED  
WITH ITS STRUCTURAL FEATURES)

S u m m a r y

On the basis of complex study of temperatures of transitions, structure and rheological properties of poly[bis-(trifluorethoxy)phosphazene] having  $M_w=1.1 \cdot 10^7$  and  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.4$  the general picture of physical behaviour of the mesophase polymer without mesogenic groups in chains in the  $-150\text{--}250^\circ$  range is presented. The rheological properties of this polymer in the mesophase state are of the main interest. They are characterized by the existence of the fluidity limit (its absolute value is increased with decrease of temperature), low viscosity of the melt, contraction of the jet on the exit from a capillary, fibrillization in conditions of sharp change of the cross-section of the viscometric bomb - capillary system and so on. The resemblance and difference of rheological properties of the polymer under study and filled isotropic polymers on the one hand and liquid crystalline rigid polymers - on the another - are discussed.