

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (B) XXXI

1989

№ 7

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.2

Д. Р. Тур, В. С. Папков, И. И. Дубовик, Д. Я. Цванкин,  
Н. П. Прогорова, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский

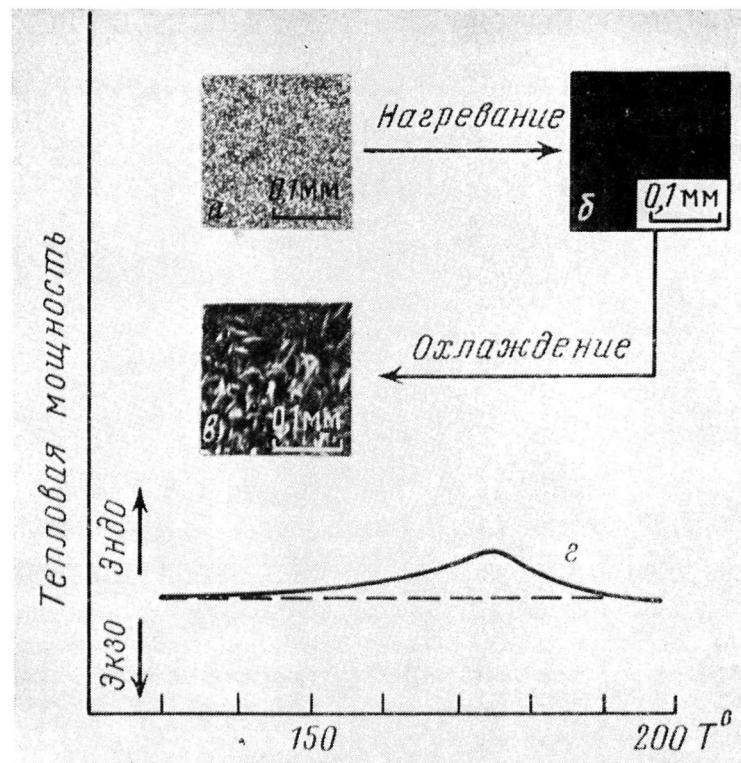
## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Обнаружена способность обычных водородсодержащих полиаллоксифосфазенов с боковыми пропокси-, бутокси- и пентоксизаместителями к образованию мезофазы при содержании дефектных звеньев  $\leq 0,1$  мол. %.

Полифосфазены —  $[-P(OR)_2=N-]_n$  с трифтторэтокси- и рядом арилоксизаместителей у атомов фосфора способны находиться в широком интервале температур в мезоморфном состоянии после плавления кристаллической фазы [1], несмотря на то, что они относятся к гибкоцепным полимерам и не содержат в своей структуре мезогенных групп.

Нами впервые установлено, что обычные водородсодержащие полиаллоксифосфазены (ПАФ) также способны образовывать мезофазы, но эта способность зависит от содержания в них дефектных звеньев типа  $-P(OR)(Cl)=N-$ ,  $-P(OR)(OH)=N-$  и др. На примере полидибутокси-фосфазена (ПБФ) показано, что мезофаза образуется только при суммарном содержании дефектных звеньев  $\leq 0,1$  мол. %. ПАФ с высокой химической однородностью были получены конденсацией линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена с алкоголятами натрия в среде толуола и соответствующего спирта при 80–110°.

Мезофазы нами обнаружены в полифосфазенах с пропокси-, бутокси- и пентоксизаместителями. В аморфном состоянии указанные полимеры представляют собой прозрачные эластомеры, в мезоморфном — они имеют консистенцию восков, непрозрачны и в скрещенных поляроидах обнаруживают двулучепреломляющие области (рисунок, а). Переход ПБФ из мезоморфного в изотропное состояние (рисунок, б) около 200° (рисунок, г) характеризуется небольшим тепловым эффектом (1,3 Дж/г). При охлаждении изотропного расплава ПБФ в скрещенных поляроидах наблюдается образование специфической оптической текстуры — светлые полосы на темном фоне (рисунок, в). Как известно, аналогичную оптическую картину формирования мезофазы наблюдали также в поли-[бис-(трифтторэтокси)фосфазен] и полидиэтилсилоксане [1]. Образование мезофазы в полидипентоксифосфазене зависит не только от содержания дефектных звеньев, но и от условий приготовления образца. При медленном испарении растворителя (бензола, ТГФ, хлороформа) из раствора полимера образуется мезофаза, а при быстром испарении или осаждении полимер аморфен. Дифрактограммы мезоморфных ПАФ характеризуются резкими межцеп-



Оптические микрофотографии ПБФ в скрещенных поляроидах: *а* – после синтеза, *б* – в изотропном состоянии, *в* – после охлаждения изотропного расплава; *г* – ДСК-термограмма ПБФ

ными рефлексами в области углов  $20=6-8^\circ$  и аморфными гало в области  $20=18-26^\circ$ . Закристаллизовать эти ПАФ не удалось, согласно ДСК их температуры стеклования близки и составляют около  $-110^\circ$ .

Обнаруженная нами способность ПАФ к образованию мезофаз имеет принципиальное значение для выяснения причин возникновения мезофаз в полифосфазенах. Исследование мезоморфных свойств ПАФ продолжается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю. К., Папков В. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под. ред. Плате Н. А. М., 1988. С. 124.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. И. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
14.03.89