

УДК 541.64:532.72

## ТРАНСПОРТНЫЕ И ДРУГИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[бис-(*трет*-БУТИЛ-*n*-ФЕНОКСИФОСФАЗЕНА])

© 1993 г. Ю. П. Ямпольский\*, С. М. Шишацкий\*, В. И. Бондарь\*\*, С. А. Купцов\*\*\*,  
Е. М. Антипов\*, В. А. Губанов\*\*\*\*, Дж. Големме\*\*\*\*\* Э. Дриоли\*\*\*\*\* Н. А. Платэ\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук.  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Научно-производственное объединение "Полимерсинтез"  
600006 Владимир, ул. Фрунзе, 77

\*\*\*Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина  
119435 Москва, М. Пироговская ул., 29

\*\*\*\*Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева  
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

\*\*\*\*\*Университет Калабрии, Италия, Аркаваката ди Ренде, Козенца

Поступила в редакцию 16.03.93 г.

Впервые изучены коэффициенты проницаемости и диффузии, а также сорбция газов в мезофазном стеклообразном полифосфазене – поли[бис-(*трет*-бутил-*n*-феноксифосфазене)]. Дифрактограммы в больших углах обнаруживают два интенсивных и сравнительно узких максимума на фоне аморфного гало. Температурная зависимость координаты первого максимума, а также кривые ДСК свидетельствуют о том, что температура стеклования полимера составляет около 50°C. Сравнение коэффициентов проницаемости и факторов разделения для изученного в настоящей работе и других полифосфазенов показывает, что он относится к наиболее селективным и сравнительно низко проницаемым полифосфазенам. По значениям коэффициентов проницаемости и факторов разделения, а также по характеру изотерм сорбции газов поли[бис-(*трет*-бутил-*n*-феноксифосфазен)] мало отличается от аморфных стеклообразных полимеров.

Полифосфазены – интенсивно исследуемый сегодня класс высокомолекулярных материалов, который привлекает внимание своей химической и гидролитической стабильностью, биосовместимостью и механическими свойствами [1]. Вызывают они интерес и как потенциальные материалы для мембран.

В зависимости от природы боковых заместителей полифосфазены могут быть каучуками с очень низкими температурами стеклования, аморфными стеклообразными веществами, частично кристаллическими и мезофазными полимерами. Такое варьирование структуры и фазового состояния полифосфазенов определяет широкий спектр транспортных свойств. Для некоторых полифосфазенов отмечены очень высокие коэффициенты проницаемости, сравнимые с соответствующими значениями полисилоксанов [2, 3]. Кроме того, поскольку у полифосфазенов обнаружены мезофазные структуры (например, работы [4, 5]), для этих полимеров, как и для других полимерных жидкых кристаллов [6], можно ожидать барьерных свойств, т.е. низкой проницаемости и, с большой вероятностью, высокой селективности газоразделения.

Интересной особенностью полифосфазенов является то, что для них, по-видимому, в большей степени, чем для каких-либо других полимеров, характерно широкое варьирование коэффициентов проницаемости  $P_i$  и факторов разделения  $\alpha_{ij} = P_i/P_j$  для образцов, отличающихся при заданной химической структуре методикой отливки пленок и, вероятно, морфологией и фазовым строением материала. Так, согласно работе [7], значения  $P(O_2)$  для поли[бис-(фенокси)фосфазена] варьируются в пределах двух десятичных порядков, а факторы разделения  $\alpha(O_2/N_2)$  меняются от 1.3 до 5.05. Таким образом, условия формирования пленок и мембран на основе полифосфазенов открывают дополнительные возможности управления транспортными свойствами этого типа мембранных материалов. Варьирование фазовой структуры полимеров (кристалличность, мезофазность), вызванное возможностью разветвлений и наличием остаточного хлора при основной цепи, также может влиять на свойства переноса. Наконец, окислительная и гидролитическая стабильность полифосфазенов могут являться достоинством мембран на их основе.

В настоящей работе впервые измерены коэффициенты проницаемости и диффузии, а также изучена сорбция газов в поли[бис-(*n*-*трет*-бу-

тилфенокси)фосфазене] (ПБФФ). Кроме того, представлены результаты исследования этого полимера рентгеноструктурным методом и методом ДСК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПБФФ синтезировали по методу Олкока [1]. Получение *n*-*трет*-бутилфенолята проводили в растворе ТГФ при 20°C (выход 92 - 96%). Стадию замещения полидихлорфосфазена фенолятом проводили в толуольном растворе при 70°C. Для достижения более полной конверсии связей Р-Cl на завершающей стадии реакции полихлорфосфазена к реакционной смеси добавляли более активный нуклеофильный реагент – трифторметилат натрия в растворе ТГФ. Полученный полимер имел характеристическую вязкость 1.0 - 1.6 дL/g в этилацетате, содержание F 3.5%, Cl около 0.4%. Пленки получали поливом из растворов в ТГФ с последующим медленным испарением растворителя и вакуумированием пленок до постоянной массы. Толщина полученных пленок составляла 80 - 140 мкм.

Измерения коэффициентов проницаемости осуществляли с помощью масс-спектрометрической методики [8]. Коэффициенты диффузии  $D$  определяли при этом по времени запаздывания, используя формулу Дэйнеса-Баррера. Найденные значения  $P_i$  и  $D_i$  позволили сделать оценку коэффициентов растворимости по формуле  $S_i = P_i/D_i$ . Изотермы сорбции получали гравиметрически на установке "Sartorius", модель 4436-МР6. При измерениях вводили обычные поправки на выталкивающую силу набухающих полимерных пленок. Плотность полимера определяли методом гидростатического взвешивания, она оказалась равной 1.135 г/см<sup>3</sup>. Геометрическая плотность, определяемая весом образца известных размеров, составляла 1.094 г/см<sup>3</sup>. Кривые ДСК снимали на приборе "Mettler" при скорости нагревания 10 град/мин. Рентгеноструктурное исследование полимера осуществляли на установке DRON-3М с использованием излучения линии  $\text{Cu}K_{\alpha}$  и асимметричного фокусирующего монохроматора на первичном пучке. Измерения проводили в нагреваемой камере с автоматическим регулированием температуры с точностью  $\pm 1$  К. Ошибка в определении углового положения максимумов не превышала 0.02°.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования ПБФФ рентгеноструктурным методом представлены на рис. 1 и 2. На дифрактограммах в больших углах отмечаются два максимума рассеяния со средним расстоянием  $d_1 = 15.0 \pm 0.1$  Å и  $d_2 = 5.37 \pm 0.01$  Å на фоне широкого аморфного гало. Наличие интенсивного и достаточно узкого (1.5° - 2.0°) первого

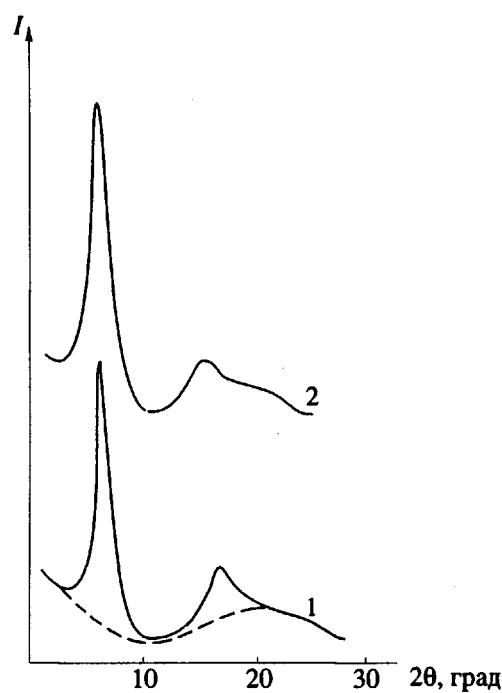


Рис. 1. Дифрактограммы ПБФФ при 20 (1) и 115°C (2).

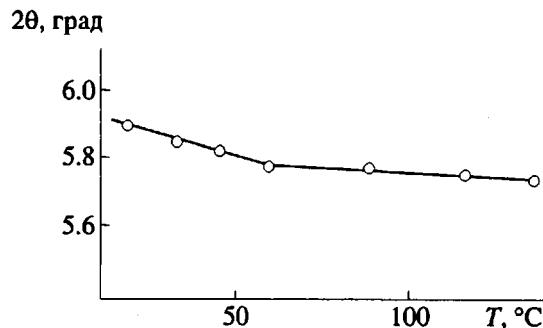
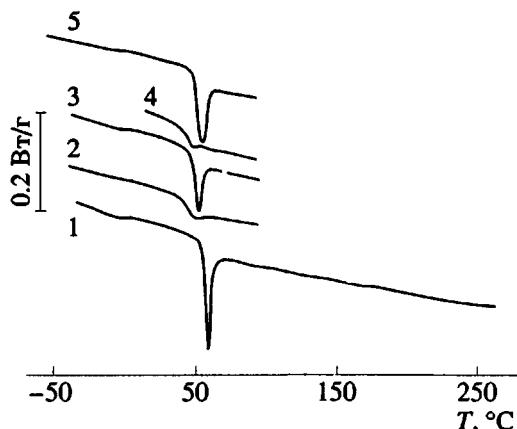


Рис. 2. Температурная зависимость углового положения максимума рассеяния, соответствующего межцепному расстоянию  $d_1$ .

максимума, соответствующего межцепному расстоянию 15.0 Å, свидетельствует о хорошей упорядоченности в расположении центров цепей и мезоморфной структуре полимера, что коррелирует с данными работы [9]. Несколько большие значения  $d_1$  для изученных нами образцов ПБФФ могут быть обусловлены повышенной дефектностью (или нерегулярностью) цепей. Напомним, что значения  $d_2$  относятся к средним расстояниям между боковыми обрамлениями цепей.

Представляет интерес сравнить дифрактограммы ПБФФ и более подробно изученных полифосфазенов, например поли-*bis*-трифторметоксифосфазена (ПТФЭФ) [4]. Качественно харак-



**Рис. 3. Кривые ДСК ПБФ при скорости нагревания 10 град/мин. 1 – исходный образец; 2 – образец, предварительно нагретый до 100°C и выдержаный при этой температуре 10 мин; 3 – тот же образец, после измерения выдержанный 2 сут при комнатной температуре; 4 – образец 3, прогретый при 80°C в течение 30 мин; 5 – образец 4, выдержанный при комнатной температуре 1.5 месяца.**

тер дифрактограмм в обоих случаях одинаков: наличие относительно острого максимума в области малых углов ( $5^\circ - 10^\circ$ ) и размытого гало с максимумом в области  $15^\circ - 25^\circ$ . Для ПТФЭФ такой вид имеет дифрактограмма в мезоморфном состоянии (например, при  $111^\circ\text{C}$ ), для ПБФ – в широком интервале температур. Существенное различие, однако, можно отметить в ширине и положении пика: для ПТФЭФ он более острый и расположен при больших углах  $2\theta$ . Это отвечает более разупорядоченной и менее плотно упакованной структуре в случае ПБФ, что можно объяснить наличием объемистых алкилароматических заместителей у основной цепи этого полимера. Как и в случае ПТФЭФ, можно предполагать двухфазный характер морфологии ПБФ.

На рис. 2 представлена температурная зависимость величины  $2\theta$ , отвечающей среднему межцепному расстоянию  $d_1$ . На ней обнаруживается излом при температуре, близкой к температуре стеклования полимера, которая по данным ДСК составляет около  $50^\circ\text{C}$ . Такое же значение  $T_c$  приведено для этого полимера в работе [9]. Неожиданным, однако, является то обстоятельство, что выше  $T_c$  наблюдается понижение угла наклона зависимости  $2\theta-T$ , что отражает преобладание процессов уплотнения над процессами теплового расширения. Такой ход кривой соответствует относительно меньшим межцепным расстояниям  $d_1$  при переходе в высокоэластическую область, чем можно было ожидать для чисто аморфных полимеров. По-видимому, это связано с тем, что в данном случае мы имеем дело с пере-

ходом из мезоморфного стеклообразного состояния в высокоэластическое. Ниже  $T_c$  реализуется относительно более упорядоченная и плотно упакованная организация цепей по сравнению с чисто аморфным полимером. Выше  $T_c$  межцепное расстояние возрастает, однако не столь сильно, как при переходе из аморфного стекла к каучуку. Сделанный вывод согласуется с результатами исследований данного полимера термооптическим методом [9], свидетельствующими о существовании ориентационного порядка и ниже и выше  $T_c$ .

В то же время отличие результатов настоящей работы и работы [9] состоит в том, что в последней наблюдали образование кристаллической фазы при нагревании выше  $T_c$ , хотя степень кристалличности была невелика (5 - 10%). По-видимому, это различие связано с большей дефектностью цепей образца полимера, изучаемого нами.

Результаты исследования методом ДСК образцов ПБФ в виде пленки представлены на рис. 3. При первом цикле прогревания в интервале  $-50 \dots +270^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический пик (кривая 1,  $T_{min} = 57^\circ\text{C}$ ). Если выдержать образец при  $100^\circ\text{C}$ , а затем быстро охладить, то на кривой, полученной в режиме нагревания от  $-50^\circ\text{C}$  с той же скоростью, пик практически отсутствует, а форма кривой указывает на температуру стеклования  $44^\circ\text{C}$ , что близко к данным работы [9]. При выдержке того же образца при комнатной температуре в течение 2 сут (кривая 3) появляется отчетливый, хотя и меньший эндотермический пик ( $T_{min} = 50^\circ\text{C}$ ). Прогревание при  $80^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч снова приводит к исчезновению пика (кривая 4,  $T_c = 45^\circ\text{C}$ ). Наконец, длительное хранение (1.5 месяца) вновь вызывает появление эндотермического пика на кривой ДСК (кривая 5,  $T_{min} = 55^\circ\text{C}$ ).

Такое поведение (появление эндотермических пиков в области стеклования аморфных полимеров, зависимость вида кривых ДСК от скорости нагревания и предыстории образца) детально описано в литературе [10 - 12]. Связано оно с отжигом полимера при температурах несколько ниже  $T_c$ , т.е. с достижением равновесного или приближающегося к равновесному состояния. При нагревании с конечной скоростью, которая обычно значительно превышает скорость релаксации при  $T < T_c$ , полимер переходит в неравновесное состояние по мере приближения к  $T_c$ . Вблизи  $T_c$  скорость релаксации резко возрастает, что и обнаруживается в экстремальных изменениях теплоемкости. Так как температура стеклования ПБФ невысока (около  $50^\circ\text{C}$ ), в процессе хранения при комнатной температуре может происходить отжиг полимера, что и приводит к появлению эндотермических пиков. При быстром охлаждении полимера от температур, превышающих  $T_c$ , в образце фиксируется состояние, характерное для области  $T_c$ . Это проявляется

в виде нормальной кривой ДСК с изломом в области  $T_c$ .

Возникает вопрос о том, относится ли наблюдаемая методом ДСК температура стеклования к аморфной или к обеим фазам полимера. Однозначный ответ на него могут дать только дальнейшие исследования. Однако близость температуры излома, показанной на рис. 2, и  $T_c$  по данным метода ДСК свидетельствует о том, что размораживание сегментальной подвижности в аморфной и мезоморфной фазе протекает с одинаковой легкостью.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов проницаемости и диффузии для ряда газов в ПБФФ. Как было показано в работах [13 - 15], характер зависимостей коэффициентов проницаемости и диффузии от молекулярных параметров диффузантов различен для полимеров в высокоэластическом и стеклообразном состоянии. Так, понижение значений  $P$  в ряду  $O_2-N_2-CH_4$  характерно для стеклообразных полимеров. Коэффициенты диффузии газов являются линейной, в полулогарифмическом масштабе, функцией квадрата диаметра молекулы диффузанта  $d$ . Обработка данных для коэффициентов диффузии по уравнению  $\lg D = K_1 - K_2 d^2$  привела к следующим значениям параметров:  $K_1 = 4.19$ ,  $K_2 = -0.33$ . Согласно работе [15], для каучуков характерны значения  $K_2$  в пределах 0.1 - 0.2, тогда как для полимерных стекол зависимость более резкая:  $K_2 = 0.3 - 0.5$ . Все отмеченное выше согласуется с найденной методами широкоуглового рассеяния и ДСК температурой стеклования ПБФФ и с выводом, что при комнатной температуре ПБФФ - стеклообразный полимер.

В свете этого не вызывают удивления сравнительно высокие факторы разделения  $\alpha_{ij}$  различных пар газов, характерные для этого полимера.

$H_2/N_2$	$H_2/CH_4$	$O_2/N_2$	$CO_2/N_2$	$CO_2/CH_4$
59	47	4.6	25	20

Значения факторов разделения, особенно те, что определяются селективностью диффузии (пары  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $O_2/N_2$ ), существенно выше, чем те, что наблюдаются для высокоэластических полифосфазенов.

Представляет интерес сравнить транспортные свойства ПБФФ и других полифосфазенов, для которых сегодня получены достаточно представительные результаты [3, 7]. Соответствующие данные показаны на рис. 4 в виде корреляций факторов разделения  $\alpha_{ij}$  и коэффициентов проницаемости  $P_i$ . Видно, что ПБФФ относится к менее проницаемым и более селективным полимерам этого класса. Такая комбинация свойств кажется естественной, если учесть, что большинство полифосфазенов при комнатной температуре, для которой приведены эти данные, находятся в высокоэластическом состоянии.

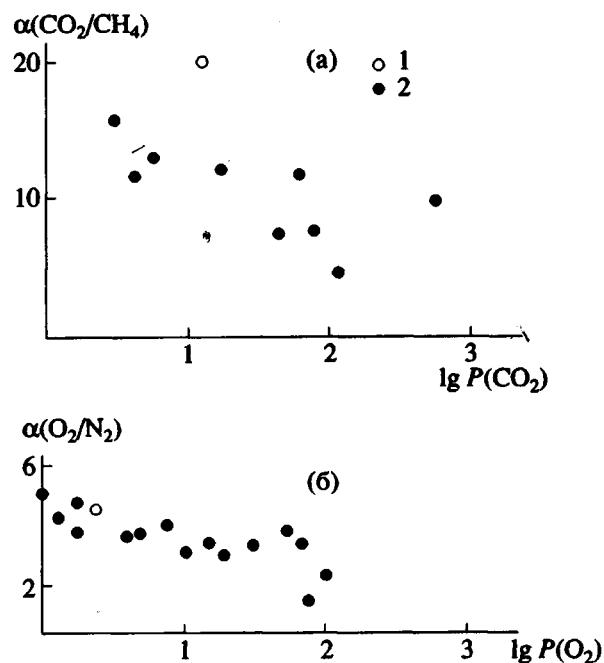


Рис. 4. Корреляция проницаемости и селективности для полифосфазенов. а:  $\alpha(CO_2/CH_4)$ - $\lg P(CO_2)$ ; б:  $\alpha(O_2/N_2)$ - $\lg P(O_2)$ . 1 - ПБФФ, 2 - другие полифосфазены [3, 7] ( $P$  выражены в Баррерах. 1 Баррер соответствует  $10^{-10} \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см рт. ст.}$ ).

Не менее интересно сравнение ПБФФ (мезофазного стеклообразного полимера) с аморфными стеклообразными полимерами, для которых в литературе имеется очень много данных, в том числе представленных корреляциями  $\alpha_{ij}-P_i$ . Недавно Робсон [16] обобщил подобные корреляции как для стеклообразных полимеров, так и для каучуков. Сопоставление свойств ПБФФ с результатами работы [16] показывает, что для ПБФФ характерны значения  $P_i$  и  $\alpha_{ij}$ , лежащие примерно в середине диапазона значений указанных величин для стеклообразных полимеров. На этом основании можно заключить, что транспортные свойства ПБФФ определяются главным образом

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости  $P$  и диффузии  $D$  ПБФФ

Газ	$P \times 10^{10}$ , $\text{н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см рт. ст.}$	$D \times 10^8$ , $\text{см}^2/\text{с}$
$H_2$	29.4	
$O_2$	2.3	9.6
$N_2$	0.50	5.4
$CO_2$	12.5	6.7
$CH_4$	0.62	2.5

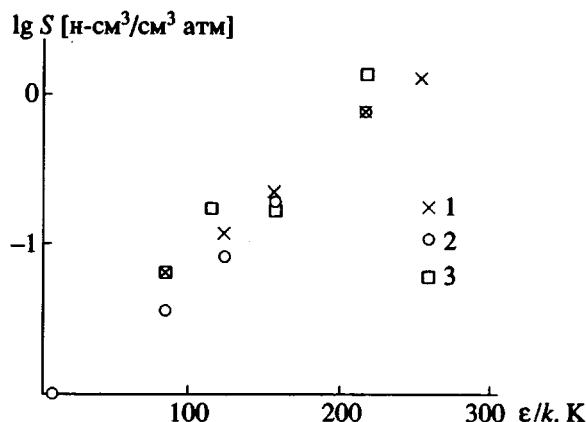


Рис. 5. Корреляция коэффициентов растворимости  $S$  и параметров потенциала Леннарда-Джонса  $\epsilon/k$ : 1 – гравиметрические данные,  $p < 1$  атм; 2 – гравиметрические данные,  $p > 1$  атм; 3 –  $S = P/D$ .

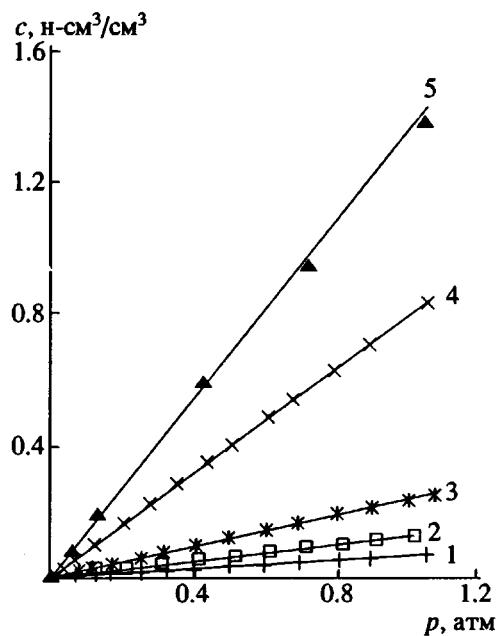


Рис. 6. Изотермы сорбции газов в ПБФФ при  $p < 1$  атм: 1 –  $N_2$ , 2 –  $Ar$ , 3 –  $CH_4$ , 4 –  $CO_2$ , 5 –  $C_2H_6$ .

стеклообразным состоянием полимера, а не его мезофазностью.

Несмотря на довольно большое число исследований, посвященных транспортным свойствам полифосфазенов различного строения, сорбцию в полимерах этого класса до сих пор не изучали. В связи с тем, что многие полифосфазены – гетерофазные системы, содержащие мезоморфные и аморфные фазы, возникает вопрос об особенностях механизма и закономерностей сорбции в них: какова относительная роль сорбции в обеих фазах, термодинамика сорбции в мезофазах?

В настоящей работе получены изотермы сорбции ряда газов (гелий, азот, аргон, углекислый газ, метан, этан) в ПБФФ. Изотермы сорбции были получены в двух диапазонах давления: до 1 атм и при высоких давлениях до 60–70 атм. Также были измерены кривые набухания полимера при высоких давлениях, что позволило внести соответствующие поправки при определении растворимости.

Коэффициенты растворимости  $S$  были определены по начальным углам изотерм сорбции, снятых при давлении до 1 атм и при высоких давлениях. Первый тип изотерм ближе к условиям бесконечного разбавления (область выполнения закона Генри), однако измерения при этом сравнительно менее точны. Для изотерм, полученных при  $p > 1$  атм, наоборот, характерна большая точность определения растворимости. Кроме того, значения  $S$  были определены через транспортные параметры, так как  $S = P/D$ . Все три ряда значений сопоставлены на рис. 5 в виде корреляций коэффициента растворимости и энергетического параметра потенциала Леннарда-Джонса  $\epsilon/k$ . Для указанной величины был использован ряд значений, рекомендованный в работе [15]. Несмотря на некоторый разброс, значения  $S$ , определенные гравиметрически и оцененные через  $P$  и  $D$ , удовлетворительно совпадают. Это показывает, что коэффициенты проницаемости, измеренные для ПБФФ, отвечают истинному равновесию сорбции на границах поверхностях пленки, что не всегда может иметь место для гетерофазных, в частности мезоморфных, полимеров.

Изотермы сорбции всех газов при давлениях до 1 атм линейны (рис. 6) и мало чувствительны к внесению поправок на набухание полимера. Тем не менее если все же проанализировать характер изотерм для наиболее сорбирующихся газов ( $C_2H_6$ ,  $CO_2$ ), то можно обнаружить даже при низких давлениях систематические отклонения от линейности, мало различимые в масштабе рис. 6. Это подтверждается приведенной ниже зависимостью от давления для эффективного коэффициента растворимости  $CO_2$ , определяемого как  $S_{\text{эфф}} = C/p$ .

$p$ , атм	0.030	0.120	0.273	0.600	0.877
$S_{\text{эфф}}$ , н·см³/см³ атм	0.909	0.868	0.840	0.816	0.802

Для более корректной проверки результата следует обратиться к изотермам, полученным при высоких давлениях.

На рис. 7 показаны изотермы сорбции и десорбции аргона в ПБФФ при давлениях выше 60 атм. Видно, что сорбционная и десорбционная ветви изотерм не совпадают. Такого рода гистерезис является характерным для сорбции в стеклообразных полимерах и согласуется со сделанными по рентгенографическим данным и данным ДСК оценкам температуры стеклования. Пара-

метры изотермы сорбции, найденные нелинейным методом наименьших квадратов, имеют следующие значения:  $k_D = 0.075 \text{ н}\cdot\text{см}^3/\text{см}^3 \text{ атм}$ ,  $C_H = 1.15 \text{ н}\cdot\text{см}^3/\text{см}^3$ ,  $b = 0.041 \text{ атм}^{-1}$ . Обращает на себя внимание весьма низкое значение лэнгмюровского сорбционного параметра  $C_H$ . Причина этого связана с тем, что разность между температурой измерения ( $25^\circ\text{C}$ ) и температурой стеклования ( $40 - 50^\circ\text{C}$ ) невелика, а параметр  $C_H$ , как известно [17], обращается в нуль вблизи температуры стеклования.

Изотермы сорбции при высоких давлениях для различных газов показаны на рис. 8. В этом масштабе изотермы сорбции легких газов ( $\text{He}, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{CH}_4$ ) кажутся линейными, однако вызвано это, как и в случае изотермы сорбции аргона (рис. 7), низкими значениями параметра  $C_H$ . Значительные отклонения от закона Генри наблюдаются только для сорбции углекислого газа, растворимость которого в ПБФФ наибольшая по сравнению с другими газами. Характер изотермы указывает на то, что при сорбции  $\text{CO}_2$  даже при не слишком высоких давлениях (около 10 атм) полимер переходит в высокоэластическое состояние, что отражается на форме изотерм сорбции (кривая, выпуклая к оси давлений).

В работе Сандерса [18] было показано, что для разных аморфных полимеров наблюдается универсальная зависимость  $T_c/T_{c0}$  ( $T_{c0}$  – температура стеклования чистого полимера, а  $T_c$  – температура стеклования полимера, сорбированного определенное количество  $\text{CO}_2$ ) от величины сорбции. Если воспользоваться указанной корреляцией, то можно заключить, что при сорбции  $\text{CO}_2$  при давлении около 10 атм температура стеклования должна составлять  $20^\circ\text{C}$ , т.е. сорбционный эксперимент, начиная с этого давления, осуществлялся в области  $T_c$  и выше. В то же время для изотермы сорбции азота такой переход должен был бы наблюдаться лишь выше 40 - 50 атм и потому не мог отразиться на форме изотермы.

В целом результаты изучения сорбции в ПБФФ показывают, что закономерности сорбции газов в мезоморфных стеклообразных полимерах, таких как ПБФФ, могут быть аналогичны тем, которые наблюдаются в аморфных полимерах.

Таким образом, исследование физико-химических свойств ПБФФ показало, что данный полимер при комнатной температуре является мезоморфным и стеклообразным. Высокая сравнительно с большинством других изученных полифосфазенов температура стеклования этого полимера является причиной относительно больших факторов разделения для ряда пар газов. В то же время коэффициенты проницаемости ПБФФ невелики, что может быть связано

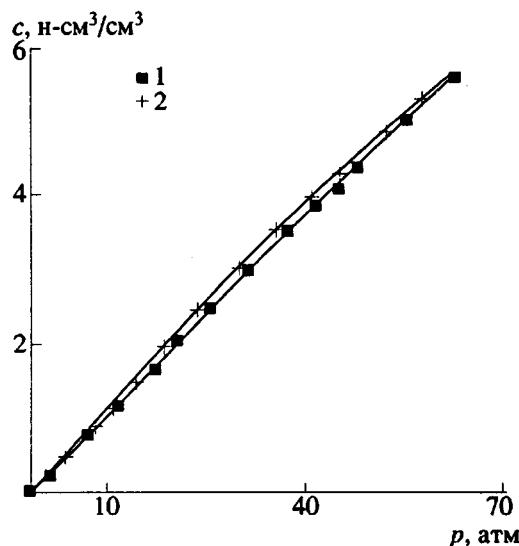


Рис. 7. Изотерма сорбции–десорбции аргона: 1 – сорбция, 2 – десорбция.

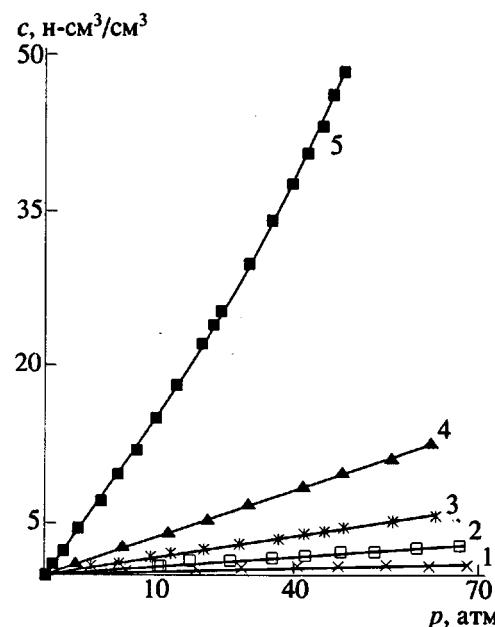


Рис. 8. Изотермы сорбции газов в ПБФФ при  $p > 1$  атм: 1 –  $\text{He}$ , 2 –  $\text{N}_2$ , 3 –  $\text{Ar}$ , 4 –  $\text{CH}_4$ , 5 –  $\text{CO}_2$ .

с отмеченной рентгеноструктурным методом относительной упорядоченностью и плотностью упаковки цепей при температурах ниже  $T_c$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allcock H.R. // Chem. Eng. News. 1985. V. 63. No. 11. P. 22.
2. Kajiwara M. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. No. 4. P. 1360.
3. Nelson C.J., Coggio W.D., Manners I., Allcock H.R., Walker D., Pessan L., Koros W.J. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 33. No. 2. P. 319.

4. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
5. Antipov E., Kuptsov S., Kulichikhin V., Tur D., Plate N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 69.
6. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Polym Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. No. 8. P. 1699.
7. Drioli E., Zhang S.-M., Basile A., Golemme G., Gaeta S.N., Zhang H.-C. // Gas Separation Purification. 1991. V. 5. No. 1. P. 252.
8. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
9. Bowmer T.N., Haddon R.C., Chichester-Hicks S., Gomez M.A., Marco C., Fatou J.C. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 17. P. 4827.
10. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 117.
11. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 145.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 163.
13. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 616.
14. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984 Т. 26. № 7. С. 1498.
15. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separation Purification. 1988. V. 2. No. 4. P. 161.
16. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. No. 2. P. 165.
17. Paul D.R. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1979. B. 83. No. 3. S. 294.
18. Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 1988. V. 37. No. 1. P. 63.

## Transport and Other Physicochemical Properties of Poly[bis(tert-butyl-p-phenoxyphosphazene)]

Yu. P. Yampol'skii\*, S. M. Shishatskii\*, V. I. Bondar'\*\*, S. A. Kuptsov\*\*\*,  
E. M. Antipov\*, V. A. Gubanov\*\*\*\*, G. Golemme\*\*\*\*\*,  
E. Drioli\*\*\*\*\*<sup>\*</sup>, and N. A. Plate\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\*Polimersintez Research and Production Association, ul. Frunze 77, Vladimir, 600006 Russia

\*\*\*Moscow State Pedagogical University, Malaya Pirogovskaya ul. 29, Moscow, 119435 Russia

\*\*\*\*Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

\*\*\*\*\*Calabria University, Arcavacata di Rende (CS), Italy

**Abstract** – Permeability coefficients, diffusion coefficients, and gas sorption isotherms of a glassy mesophase poly(organophosphazene) – poly[bis(tert-butyl-p-phenoxyphosphazene)] (PBPPZ) are first reported. Wide-angle diffractograms reveal two intensive and relatively narrow maxima superimposed over an amorphous halo. The temperature dependence of the coordinate of the first maximum as well as the DSC curves indicate that the glass transition temperature of the polymer is about 50°C. A comparison of the permeability coefficients and separation factors of PBPPZ and other poly(organophosphazenes) shows that PBPPZ is among the most permselective and relatively low-permeable poly(organophosphazenes). The combination of the separation factors and permeability coefficients as well as the shape of the sorption isotherms found for mesophase PBPPZ are similar to those characteristic of glassy amorphous polymers.