

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОТРОПНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

© 1994 г. А. Н. Задорин*, Е. М. Антипов*, Д. Р. Тур**, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук

117912, Москва, Ленинский пр., 29

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813, Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамических механических испытаний исследован гомологический ряд полифторалкоксиграно-фосфазенов с боковыми заместителями различной длины. Показано, что первый член ряда с двумя атомами углерода в боковом заместителе может находиться в трех фазовых состояниях: низкотемпературном кристаллическом, мезофазном и расплавленном. Увеличение длины бокового заместителя на одну структурную группу CF_2 приводит к усилению влияния боковых групп, обусловливая появление дополнительного – высокотемпературного – кристаллического фазового состояния. Дальнейшее увеличение бокового привеска на два структурных звена CF_2 приводит к доминирующему влиянию боковых групп, исключающему существование низкотемпературной кристаллической фазы в третьем представителе гомологического ряда (в отличие от первых двух). Для исследованного класса объектов обнаружено два релаксационных перехода в области низких температур, один из которых может быть связан с подвижностью концевых звеньев боковых заместителей, а другой – с температурой стеклования полифосфазенов.

Полиорганофосфазены – частично кристаллические гибкоцепные полимеры, склонные к образованию мезофазы [1 - 4]. Структурные характеристики и фазовые переходы этих полимеров (как, впрочем, и других высокомолекулярных соединений) во многом зависят от гибкости основной цепи, определяемой прежде всего ее химическим составом и строением. Кроме того, существенную роль в этом отношении играет боковое обрамление [5, 6]. Так, для поли[бис-(2,2,4,4-тетрафторпропокси)фосфазена] (ПТФПФ), имеющего на одно структурное звено CF_2 больше по сравнению с поли[бис-(2,2,2-трифторэтокси)-фазеном] (ПТФЭФ), наблюдается увеличение статистического сегмента Куна в 3 раза [7] и появление дополнительного полиморфного перехода.

Цель настоящей работы – изучение влияния длины бокового заместителя на термотропное поведение полифторалкоксифосфазенов с формулой составного повторяющегося звена – $\text{PN}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{F}]_2^-$, составляющих гомологический ряд с ПТФЭФ ($x = 1$) и отличающихся от него на одну или две дополнительные структурные единицы CF_2 в боковой группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПТФЭФ, поли[бис-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)фосфазена] с $x = 2$ (ППФПФ) и поли[бис-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутокси)-фосфа-

зена] с $x = 3$ (ПГФБФ) синтезировали в идентичных условиях по методике [8]. Путем нуклеофильной реакции в смеси толуола с ТГФ при комнатной температуре проводили замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене на соответствующий фторалкоголят. Характеристики полимеров приведены в табл. 1.

Исследовали образцы, высажденные из раствора (в дальнейшем называемые исходными), и экструдаты диаметром 1 мм, полученные из расплавов, находящихся в мезофазном состоянии. Разрезанные вдоль на две части экструдаты набирали в рамку, закрепляя концы для обеспечения изометричности измерений.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрических установках ДРОН-3М (CuK_{α} , фокусирующий кварцевый кристалл-монохроматор на первичном пучке, съемка на просвет) и "Rigaku Dmax-RC" (CuK_{α} , Ni-фильтр, съемка на просвет), используя термоприставку [9] с точностью поддержания температуры $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Низкотемпературные рентгеновские эксперименты выполняли на дифрактометре АДП2-01 (CuK_{α} , фокусирующий кристалл-монохроматор на первичном пучке) с помощью серийной низкотемпературной приставки УРНТ-180, модернизированной для съемки на просвет. Фоторентгенограммы получали на установке ИРИС-3.0 при комнатной температуре (CuK_{α} , Ni-фильтр, плоская кассета). Термограммы сни-

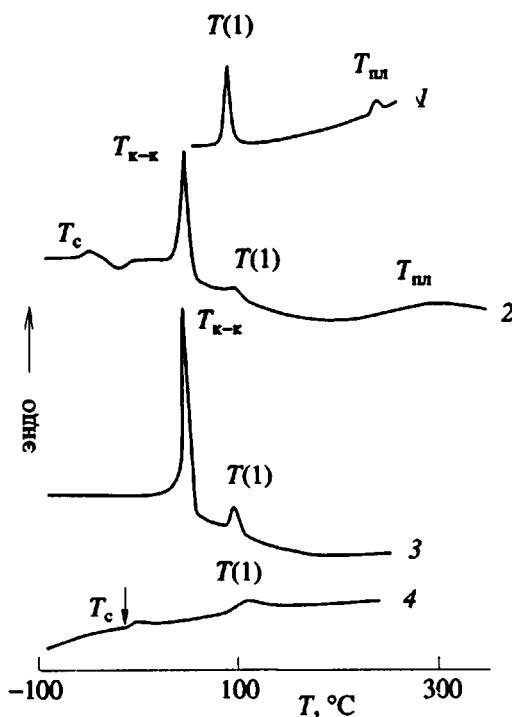


Рис. 1. Кривые ДСК при нагревании экструдированного ПТФЭФ (1), исходного образца ППФПФ (2), экструдированных ППФПФ (3) и ПГФБФ (4). T_c , T_{k-k} , $T(1)$ и T_{pl} – соответственно температуры стеклования и фазовых переходов: низкотемпературный кристалл–высокотемпературный кристалл–кристиалл, высокотемпературный кристалл–мезофаза и мезофаза–изотропный расплав.

мали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler TA 4000" со скоростью нагревания и охлаждения 20 град/мин в диапазоне $-80 \dots +300^\circ\text{C}$. Механические динамические испытания (ДМИ) проводили на установке ВИП-70М при постоянной частоте 10 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые ДСК (рис. 1), полученные при нагревании экструдированных образцов ПТФЭФ, ППФПФ и ПГФБФ, имеют различное количество эндо- и эндотермических максимумов и ступенек, свидетельствующих о фазовых релаксацион-

Таблица 1. Исходные характеристики исследуемых полимеров

Полимер	$[\eta]$, дл/г	Cl, мол. %
ПТФЭФ*	3.59 (ТГФ)	<0.01
ППФПФ	3.66 (гексафторбензол)	0.07
ПГФБФ	5.05 (гексафторбензол)	0.3

* $M_w = 2 \times 10^7$, $M_w/M_n = 1.4$.

ных переходах, происходящих в исследуемых полифторалкоксифосфаснах в рассматриваемом интервале температур [10 - 12]. Температуры и теплоты переходов приведены в табл. 2.

Для термограмм ПТФЭФ характерны два пика с максимумами при 90 и 250°C (рис. 1, кривая 1) [10]. Величина эндоэффекта, наблюдаемого при переходе образца из кристаллического состояния в мезофазное при $T(1)$, существенно превышает эндоэффект превращения мезофазы в изотропный расплав при T_{pl} (табл. 2).

При нагревании ППФПФ на термограмме ДСК (рис. 1 кривые 2 и 3) присутствуют три эндотермических пика, характеризующих фазовые превращения первого рода [11]. Особенный интерес представляют эндоэффекты при 45 и 99°C . Значение эндоэффекта в первом случае, в ~ 7 раз превышающее величину второго термического превращения (табл. 2), указывает на то, что наиболее сильное нарушение исходной кристаллической структуры происходит при T_{k-k} и менее значительно при $T(1)$. Для образцов, высажденных из раствора, в низкотемпературной области термограмм наблюдается экзотермический пик, интенсивность которого при повторном нагревании существенно понижается (рис. 1, кривая 2). Изгиб кривой при температуре -55°C свидетельствует о наличии релаксационного перехода, природа которого будет обсуждена ниже.

На кривых ДСК ПГФБФ [12] наблюдаются два эндоэффекта (рис. 1, кривая 4), причем переход $T(1)$ сопровождается поглощением относительно небольшого количества тепла, которое близко по величине эндоэффекту ППФПФ при аналогичном превращении. В области -10°C виден изгиб кривой, характерный для релаксационного перехода.

Рентгеноструктурное исследование показывает, что ПТФЭФ может находиться в кристаллическом (рис. 2, кривая 1), мезофазном (рис. 2, кривая 2) или расплавленном состояниях, разделенных фазовыми переходами первого рода. Наличие фазовых переходов подтверждается скачкообразным изменением температурных зависимостей с эндотермическими пиками на термограммах ДСК [10].

Второй член рассматриваемого гомологического ряда (ППФПФ) может существовать в четырех фазовых состояниях: низкотемпературном кристаллическом, высокотемпературном кристаллическом, мезофазном и в жидким изотропном расплаве. Дифрактограммы кристаллического состояния ПТФЭФ и низкотемпературного кристаллического состояния ППФПФ сходны в отношении большого количества узких экваториальных рефлексов (рис. 2, кривые 1 и 3). В области углов $18^\circ - 25^\circ$ экваториальных дифрактограмм того и другого полимера присутствуют пики с максимальной интенсивностью, превыша-

ющей даже интенсивность рассеяния основными цепями молекул в области $6^\circ - 9^\circ$. Меридиональные дифрактограммы ПТФЭФ и ППФПФ обсуждаемых фазовых состояний содержат набор рефлексов, подтверждающих плоскую *цис-транс*-конформацию основной цепи с периодом идентичности 4.85 \AA , характерную практически для всех полифосфазенов [13]. Увеличение длины бокового заместителя на одну структурную единицу CF_2 приводит к появлению дополнительного полиморфного перехода в случае ППФПФ и соответственно высокотемпературного кристаллического фазового состояния, названного в работе [11] фазой II (рис. 2, кривая 4).

Фаза II, характеризуемая орторомбической модификацией элементарной ячейки, обладает более высокой симметрией, чем низкотемпературная кристаллическая форма, и имеет высокую степень упорядоченности вдоль оси c , подтверждаемую наличием высокоинтенсивного меридионального рефлекса на дифрактограммах ППФПФ. Период идентичности, вычисленный из положения этого рефлекса, составляет 4.65 \AA , что может быть связано с рассеянием на боковых цепях, образующих гексагональную упаковку [14] при переходе полифосфазена в фазу II. Переход в фазу II может приводить к изменению плоской *цис-транс*-конформации основной цепи на спиральную с указанным периодом идентичности.

В качестве альтернативы спиральной конформации основной цепи может быть предложено ее конформационное разупорядочение, подтверждаемое довольно высоким значением эндоэффекта фазового превращения кристалл–криSTALL при $T_{\text{k-k}}$ (рис. 1, кривые 2 и 3) и низкой величиной эндоэффекта $T(1)$, наблюдаемого при переходе из фазы II в мезофазное состояние. В этом случае высокотемпературное кристаллическое состояние может быть названо кондис-кристаллическим, но в отличие от определения Вундерлиха [15] данный кондис-кристалл наряду с конформационным разупорядочением основной цепи будет содержать упорядоченно упакованные боковые цепи макромолекул.

Дальнейшее увеличение длины боковых присоединений (на примере ПГФБФ) приводит к уменьшению числа фазовых состояний по сравнению с ППФПФ до трех [12]. Не наблюдается характерное для предыдущих двух образцов низкотемпературное кристаллическое состояние с периодом идентичности вдоль оси c , равным 4.85 \AA . Экваториальная дифрактограмма кристаллического состояния (рис. 2, кривая 6) аналогична дифрактограмме высокотемпературной кристаллической фазы II, обнаруженной у ППФПФ (рис. 2, кривая 4). На меридиональных дифрактограммах как фазы II у ППФПФ, так и высокотемпературного кристалла ПГФБФ наблюдается одиничный узкий пик, интенсивность которого сравнима

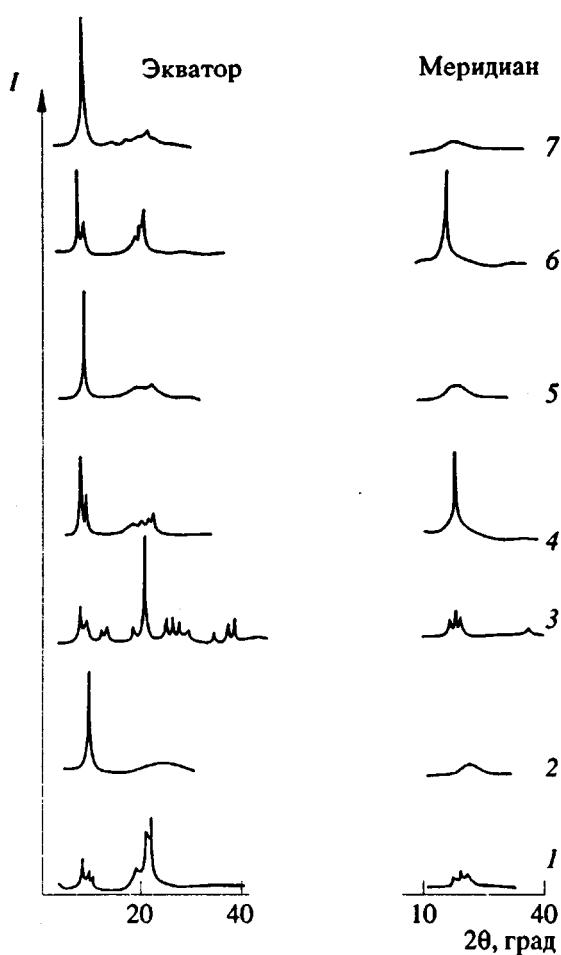


Рис. 2. Дифрактограммы экструдированных образцов: ПТФЭФ в низкотемпературном кристаллическом (1) и мезофазном (2) состояниях, ППФПФ в низкотемпературном (3), высокотемпературном кристаллическом (4) и мезофазном состояниях (5) и ПГФБФ в высокотемпературном кристаллическом (6) и мезофазном состояниях (7).

с интенсивностью от основных цепей макромолекул (рис. 2, кривые 4 и 6). Расстояние, соответствующее угловому положению меридионального рефлекса, составляет 4.75 \AA , что несколько выше значения, найденного для ППФПФ при той же

Таблица 2. Температуры и энталпии релаксационных и фазовых переходов исследуемых полимеров

Полимер	T_p^* , °C	T_c , °C	$T(1)$, °C	$T_{\text{пл.}}$, °C	ΔH		
					$\Delta H_{T_{\text{k-k}}}$ кДж/кг	$\Delta H_{T(1)}$ кДж/кг	$\Delta H_{T_{\text{пл.}}}$ кДж/кг
ПТФЭФ	-66	-66	89	248	-	20	3
ППФПФ	-66	-55	99	310	22	3	10
ПГФБФ	-66	-10	110	340	-	3	10

* Низкотемпературный релаксационный переход.

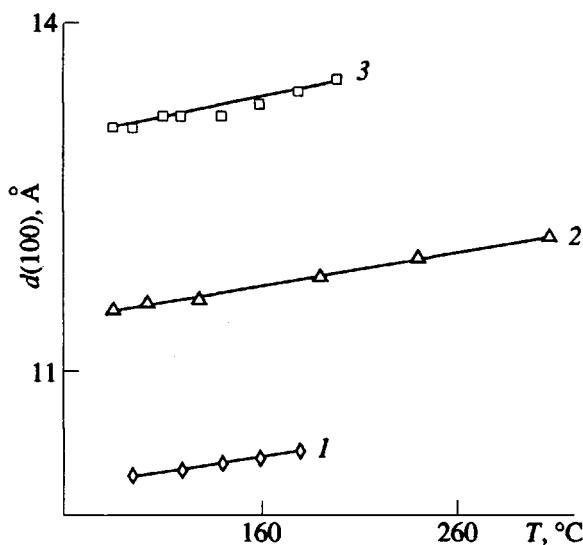


Рис. 3. Температурные зависимости межплоскостных расстояний $d(100)$, определенных по положениям мезофазных рефлексов ПТФЭФ (1), ППФПФ (2) и ПГФБФ (3).

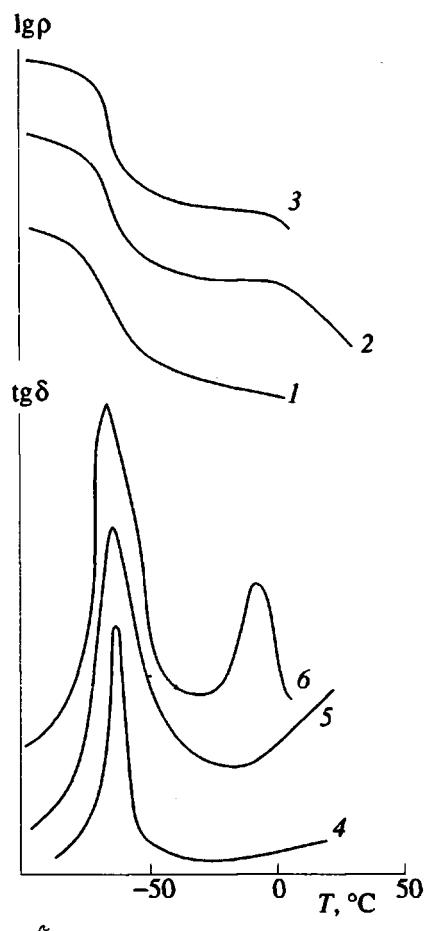


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости $\lg \rho$ (1 - 3) и тангенса механических потерь $\tan \delta$ (4 - 6) для ПТФЭФ (1, 4), ППФПФ (2, 5) и ПГФБФ (3, 6). Зависимости получены методом торсионного анализа ДМИ [17].

температурае. Совпадение экваториальных и меридиональных дифрактограмм позволяет использовать рассуждения, представленные для ППФПФ, и при анализе кристаллического фазового состояния ПГФБФ. Мезофазное состояние отделено от кристаллического фазовым переходом первого рода.

Как было сказано выше, все три полимера способны находиться в мезофазном состоянии, характеризующемся двумерным дальним порядком основных цепей в плоскости, перпендикулярной оси с конформационно разупорядоченных макромолекул, в широком интервале температур (рис. 2, кривые 2, 4, 6). В отличие от эндоэффекта ПТФЭФ эндоэффекты перехода в мезофазу ППФПФ и ПГФБФ практически равны и невысоки (табл. 2). Для ППФПФ обнаружено два [11], а для ПГФБФ – четыре рефлекса, подтверждающих псевдогексагональную упаковку мезофазы при 250°C [12].

На рис. 3 приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний $d(100)$, вычисленные из углового положения мезофазного пика исследуемых полимеров. Расстояние D между остоями макромолекул, находящихся в псевдогексагональной упаковке, может быть определено по формуле

$$D = d(100)/\cos 30^\circ.$$

Для ПТФЭФ, ППФПФ и ПГФБФ при 120°C расстояния D равны 11.74; 13.39 и 15.24 Å соответственно, что практически совпадает с расчетными данными для случая перпендикулярного расположения боковых групп, прикрепленных к одному атому фосфора и расположенных от него по разные стороны. Плотность условной ячейки полимеров, включающей фрагмент основной цепи макромолекулы с двумя парами атомов фосфора и азота и имеющей размер вдоль оси c , равный 4.65 Å, составила 1.6; 1.59 и 1.51 г/см³ для ПТФЭФ, ППФПФ и ПГФБФ соответственно. Более низкие значения плотности исследуемых полимеров в мезофазном состоянии по сравнению с кристаллическим [10 - 12] связаны, по-видимому, с высокочастотными колебаниями макромолекулы вокруг ее продольной оси, требующими большего пространства.

Определение температуры стеклования для изучаемых полифторалкоксифосфазенов затруднено из-за довольно высокой степени кристалличности образцов. Данные, полученные с помощью ДМИ (рис. 4), показывают наличие релаксационного перехода при -66°C для всех трех полимеров. В то же время при нагревании исходного ППФПФ кривая ДСК (рис. 1, кривая 2) имеет изгиб в области -55°C, свидетельствующий о наличии еще одного релаксационного перехода (табл. 2), что подтверждается данными рентгеноструктурного исследования [11]. При нагревании ПГФБФ при -10°C также наблюдали изгиб кри-

вой ДСК (рис. 1, кривая 3), что при наличии рентгеновских данных, показывающих изменение хода температурной зависимости межплоскостных расстояний, вычисленных из угловых положений кристаллических рефлексов в этой же области температур, указывает на второй релаксационный переход и у этого полифосфазена [12]. Следует заметить, что использование данных, полученных на основании угловых положений кристаллических рефлексов, достаточно правомерно. Так, по мнению авторов работы [16], развитие теплового движения в области температур стеклования полимеров определяется преодолением однотипных межмолекулярных связей как в аморфных областях, так и в кристаллитах.

Природу низкотемпературных релаксационных превращений ППФПФ и ПГФБФ определяли при условии независимого температурного поведения основных цепей и бокового обрамления макромолекул в случае первого релаксационного перехода и кооперативного стеклования полимеров в случае второго.

На рис. 5 показаны температурные зависимости первого релаксационного превращения T_p и температуры стеклования T_c от длины бокового заместителя. При нагревании исследуемых полимеров механизм первого релаксационного перехода определяется, по-видимому, поведением концевых групп бокового заместителя CF_3 , общая доля которых по сравнению с массой атомов основной цепи очень значительна, а количество, приходящееся на один атом фосфора, для всех трех полифосфазенов одинаково. Можно предположить, что при -66°C начинается интенсивное вращение звеньев CF_3 , способное играть роль своеобразной "смазки" между макромолекулами и приводящее к релаксации в полимере, фиксируемой методом ДМИ. Так как концевые звенья боковых групп всех полифосфазенов одинаковы, температура первого релаксационного перехода остается неизменной, несмотря на увеличение длины бокового заместителя (рис. 5, кривая 1). Тем не менее с ростом длины боковой привески повышается T_c (рис. 5, кривая 2). Это может быть объяснено повышением общей жесткости макромолекул вследствие стерических ограничений со стороны боковых групп. Косвенно увеличение жесткости подтверждается возрастанием статистического сегмента Куна для макромолекул аналогичных полимеров. Так, для ПТФПФ сегмент Куна увеличивается с 44 до 122 Å по сравнению с ПТФЭФ [7].

Для подтверждения правильности выбранных точек стеклования можно воспользоваться приемом авторов работы [5], проанализировавших поведение большого количества полиорганофосфазенов с боковым обрамлением, отличающимся как по длине, так и по химическому составу. Зависимость $(T_{\text{пл}} - T_c)/(T_{\text{пл}} - T(1))$ от $T(1)/T_c$, используемая для анализа, носит линейный характер и

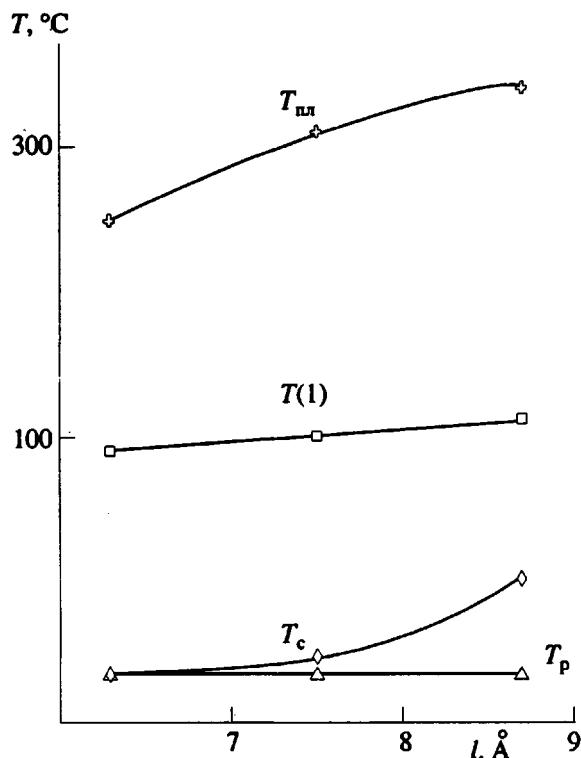


Рис. 5. Зависимость температур T_p , T_c , $T(1)$ и $T_{\text{пл}}$ от длины бокового заместителя l исследуемых полимеров.

позволяет провести сопоставление термотронных свойств различных полифосфазенов. Нами взяты только наиболее характерные образцы (точки 1 - 4), охватывающие довольно широкий диапазон зависимости, представленной на рис. 6. Следует отметить, что чем больше длина бокового заместителя, тем ниже расположена точка. При расчете координат точек 5 - 7 за температуру стеклования была принята T_c (табл. 2), а точек 8 и 9 - T_p . Из рис. 6 видно, что точки 5 - 7, полученные для ПТФЭФ, ППФПФ и ПГФБФ, лежат на одной прямой на равном расстоянии друг от друга, свидетельствуя о росте длины бокового обрамления. Точки 8 и 9, напротив, лежат рядом друг с другом, как могло бы быть в случае равенства длины бокового обрамления ППФПФ и ПГФБФ. Учитывая последнее, можно сделать вывод о правомерности выбора за точку стеклования ППФПФ и ПГФБФ температуру второго релаксационного превращения T_c (табл. 2).

Кривая зависимости температуры перехода исследуемых полифосфазенов в мезофазу $T(1)$ (рис. 5, кривая 3) указывает на слабое влияние увеличения длины бокового обрамления. Это может быть косвенным подтверждением конформационной разупорядоченности в основной цепи ППФПФ и ПГФБФ, находящихся в фазовом состоянии, предшествующем мезофазному, так как

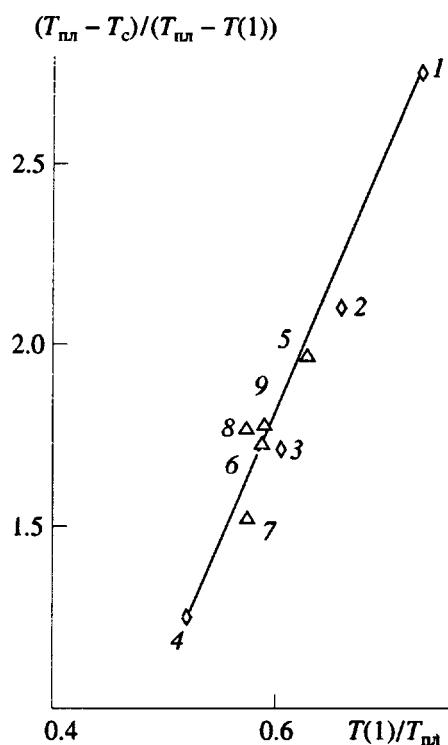


Рис. 6. Зависимость между соотношениями температур основных фазовых и релаксационных переходов полифосфазенов с различными боковыми заместителями: $R_1 = n-(CH_3)_3CC_6H_4O$ (1); $R_2 = CF_3CH_2O$ (2); $R_3 = CH_3C_6H_4O$ (3); $R_4 = 3.5-(CH_3)_2C_6H_3O$ (4) [5]; $R_5 = CF_3CH_2O$ (5); $R_6 = C_2F_5CH_2O$ (6, 8) и $R_7 = C_3F_7CH_2O$ (7, 9).

в данном случае вклад энтропийного члена является менее определяющим и в меньшей мере влияет на температуру перехода в мезофазу.

Зависимость температуры изотропизации или плавления $T_{пл}$ от количества атомов углерода в боковой цепи (рис. 5, кривая 4) показывает возрастание температуры плавления полимера, что приводит к значительному расширению интервала мезофазного состояния ППФПФ и ПГФБФ по сравнению с ПТФЭФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования гомологического ряда полифтораллоксифосфазенов показано доминирующее влияние длины боковой цепи на термотропное поведение исследуемых полимеров.

Так, первый из членов ряда ПТФЭФ может находиться в трех фазовых состояниях, разделенных фазовыми переходами первого рода, — низкотемпературном кристаллическом, мезофазном и расплавленном. Второй гомолог (ППФПФ) вследствие увеличения длины бокового заместителя имеет дополнительное высокотемпературное кристаллическое состояние и характе-

ризуется максимальным количеством фазовых состояний. Дальнейшее увеличение длины бокового обрамления приводит к утрате низкотемпературного фазового состояния в случае ПГФБФ, имеющем, как и ПТФЭФ, три фазовых состояния.

В высокотемпературном кристаллическом состоянии макромолекулы ППФПФ и ПГФБФ могут иметь спиральную конформацию или быть конформационно разупорядоченными. Окончательный вывод в пользу спиральности конформации высокотемпературного состояния макромолекул или их разупорядоченного состояния может быть сделан только на основе данных ИК-спектроскопии или ЯМР.

Все исследованные полимеры способны находиться в мезофазном состоянии, характеризующемся двумерной псевдогексагональной упаковкой конформационно разупорядоченных макромолекул.

Увеличение длины боковой группы приводит к повышению температуры стеклования полифосфазенов, а также к увеличению температур перехода в мезофазу и изотропный расплав.

Авторы выражают признательность Н.Н. Кузьмину за полезные замечания, высказанные в ходе обсуждения результатов работы и Ю.П. Квачеву за проведение ДМИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima M., Young S.G., Magill J.H. // Polymer. 1992. V. 33. № 21. P. 4538.
2. Singler R.E., Willingham R.A., Noel C., Friedrich C., Bosio L., Atkins E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 510.
3. Cypryk M., Matyjaszewski K., Kojima M., Magill J.H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. P. 39.
4. Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Антипов Е.М., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 486.
5. Young S.G., Kojima M., Magill J.H., Lin F.T. // Polymer. 1992. V. 33. № 15. P. 3215.
6. Tur D.R., Provotorova N.P., Vinogradova S.V., Bakhmutov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.J., Papkov V.S. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 9. S. 1905.
7. Тур Д.Р., Тимофеева Г.И., Тузар З., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
8. Tur D.R., Minosjants I.I., Lependina O.L., Larina N.I., Korshak V.V. // Acta Polymerica. 1985. B. 33. № 10. S. 598.
9. Антипов Е.М., Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.
10. Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2385.

11. Задорин А.Н., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 675.
12. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Купцов С.А., Цуканова Н.П., Тур Д.Р., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1540.
13. Шнейдер Н.С., Деспер С.Р., Бирс Д.Д. // Жидкокристаллический порядок в полимерах ! Под ред. Блюмштейна А.М.: Мир, 1981. С. 314.
14. Шибаев В.П., Петрухин Б.С., Зубов Ю.Ф., Платэ Н.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 1. С. 216.
15. Wunderlich B., Muller M., Grebowich J., Bauer H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
16. Цванкин Д.Я., Жуков В.П., Дедовик А.М., Генин Я.В., Левин В.Ю., Панков В.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 4. С. 906.
17. Connely T.M., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. № 19. P. 2641.

Thermotropic Behavior of Poly(fluoroalkoxyphosphazene)s: The Effects due to the Length of Pendant Side Chains

A. N. Zadorin*, E. M. Antipov*, D. R. Tur**, and V. G. Kulichikhin*

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

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28,
Moscow, 117813 Russia

Abstract – A homologous series of poly(fluoroalkoxyorganophosphazene)s with side chains of different lengths was examined using X-ray scattering, differential scanning calorimetry, and dynamic mechanical studies. It was found that the first member of the series with a two-carbon-atoms-long side chain may exist in three phase states: low-temperature crystalline, mesomorphic, and melt. Increasing the length of the side chain by one CF₂ unit was shown to enhance the effects due to pendant side groups and cause the appearance of another, high-temperature, crystalline phase state. The effect of the side chains became dominating when the length of the side chain was increased by another two CF₂ units; as a result, the third member of the homologous series (contrary to the first two) did not show the low-temperature crystalline phase. Two low-temperature relaxation transitions were identified. One of these was related to the mobility of the terminal units of the side chains, whereas the other was assigned to the glass transition temperature of polyphosphazenes.