

УДК 541.64:532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СОПОЛИФОСФАЗЕНОВ

© 1998 г. Е. К. Борисенкова\*, Г. Б. Васильев\*, В. Г. Куличихин\*,  
С. А. Купцов\*, Д. Р. Тур\*\*

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

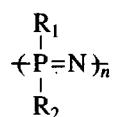
\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.01.98 г.  
Принята в печать 22.06.98 г.

Методами капиллярной вискозиметрии и ДСК исследовали влияние боковых 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтогептоксигрупп в поли-бис-трифтторэтилоксифосфазене на реологические свойства и фазовое состояние сополифосфазенов. Содержание групп  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$  варьировали от 0.5 до 100 мол. %. Реологические свойства сополимеров определяются их фазовым состоянием (изотропным или мезофазным), температурный интервал существования которого зависит от концентрации. Реологическое поведение сополифосфазенов в изотропном состоянии не отличается от поведения типичных гибкоцепных полимеров, включая явление "смыка" (потери контакта с измерительной поверхностью при высоких скоростях сдвига). Напряжение "смыка" для сополифосфазенов значительно ниже, чем для карбоцепных полимеров. В мезофазном состоянии реологические свойства сополифосфазенов становятся совершенно иными: возникает предел текучести с последующим псевдопластичным поведением расплава. Изученный ряд полимеров представляет собой удобные модельные системы для варьирования реологического поведения от псевдопластичного до вязкопластичного путем незначительных изменений химического состава или температуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Полиорганоfosфазены химического строения



( $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  могут быть одинаковыми или различными) в определенном интервале температур способны образовывать мезофазу. В зависимости от природы заместителей  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  (алкокси-, фенокси-, фторалкокси-, амино- и т.д. [1]) изменяется способность к образованию мезофазы и температурный интервал ее существования.

Исторически сложилась такая ситуация, что поли-бис-трифтторэтилоксифосфазен (**ПТЭФ**) изучен наиболее полно, включая его химические, термодинамические, структурные, морфологиче-

ские, реологические и другие свойства [2]. К особенностям реологических свойств мезофазных и изотропных расплавов ПТЭФ относятся следующие.

1. Изменение фазового состояния ПТЭФ резко меняет характер его течения. В изотропной фазе это практически ньютонаская жидкость, а в мезофазе – вязкопластичная система с пределом текучести  $\tau_{\text{п.т.}}$ . Предел текучести уменьшается с ростом температуры, вплоть до его исчезновения при температуре изотропизации  $T_{\text{из}}$ . При  $\tau > \tau_{\text{п.т.}}$  мезофазный ПТЭФ течет как неньютоновская жидкость, аномалия вязкости которой усиливается с понижением температуры.

2. В изотропном состоянии ПТЭФ зависимость вязкости  $\eta$  от ММ выражена более слабо по сравнению с другими гибкоцепными полимерами. Это объясняется сохранением в расплаве вблизи  $T_{\text{из}}$  остатков слоевого порядка, присущего мезофазе.

3. Вязкость расплавов сверхвысокомолекулярных образцов ПТЭФ ( $M \sim 10^6$ – $10^7$ ) необычно низкая, что обусловлено специфическим взаимодействием макромолекул, в частности, возможностью динамического изменения конформации при сближении макромолекулярных клубков с оболочками, обогащенными атомами фтора [3].

4. В мезофазном состоянии вязкость ПТЭФ практически не зависит от ММ, что объясняется доменным характером течения мезофазных расплавов, причем размер доменов не изменяется, начиная с определенного значения ММ.

5. Для ПТЭФ характерны низкие значения разбухания экструдата ( $\leq 1$ ). Это свойственно ЖК-системам, которые практически не испытывают вынужденного изменения конформаций макромолекул в условия сдвигового течения.

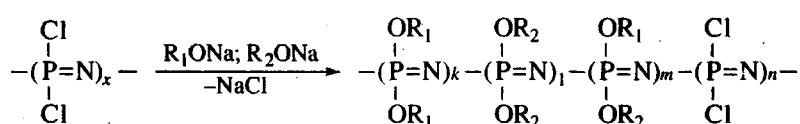
6. В процессе пуазейлевского течения ПТЭФ “самоармируется”, что проявляется в возникно-

вении в экструдатах непрерывных волокон (макро- и микрофибрил).

Несмотря на достаточно всестороннее исследование ПТЭФ как модельного объекта мезофазных полимеров колончатой структуры, возникает вопрос об общности и различиях реологического поведения других представителей симметрично и несимметрично замещенных полифосфазенов. Настоящая работа ставит своей целью частично ответить на данный вопрос на примере различных сополифосфазенов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез гомо- и сополимеров осуществляли методом полимераналогичного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене 2,2,2-трифторметилатом натрия, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтортетилатом натрия или их смесь на соответствующие фторалкоксигруппы по методике [4]:



где  $R_1 = -\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $R_2 = -\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$ . Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Температуры релаксационных и фазовых переходов ( $T_c$ , температура перехода кристалл–ме-

зофаза  $T_1$  и  $T_{iz}$ ) определяли методом ДКС на калориметре “Mettler TA-400” по стандартной методике в режиме нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона и дополнительно  $T_{iz}$  – визуально на поляризационном микроскопе “Boetius”.

Реологические измерения проводили на капиллярном микровискозиметре МВ-3М в режиме постоянной нагрузки при 225 и 250°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термодинамические свойства

На термограмме ПТЭФ (рис. 1, кривая 1), полученного осаждением из раствора, наблюдали скачок теплоемкости в области  $-70\ldots-50^\circ\text{C}$ , соответствующий стеклованию, и два эндопика. Первый пик при  $T_1 = 75^\circ\text{C}$  связан с переходом орторомбической  $\alpha$ -модификации в мезофазу с теплотой плавления  $\Delta H_1 = 14.4 \text{ кДж/кг}$ . Второй эндопик при  $249^\circ\text{C}$  соответствует переходу  $T_{iz}$  (мезофаза – расплав с  $\Delta H_{iz} = 4.4 \text{ Дж/г}$ ). После предварительного прогревания до  $225\ldots250^\circ\text{C}$  температура  $T_1$  повышается на  $10\ldots15^\circ\text{C}$ , а  $\Delta H_1$

Таблица 1. Характеристики гомо- и сополимеров

Полимер	$R_1$	$R_2$	Содержание Cl, мас. %	$[\eta]$ (ТГФ, 25°C), дл/г	$M_{S\eta}^* \times 10^{-6}$
	мол. %				
ПТЭФ	100	0	<0.01	4.3	27.1
I	99.5	0.5	0.01	5.1	28.0
II	99	1	0.01	5.0	28.1
III	97	3	0.01	5.4	32.7
IV	95	5	<0.01	4.7	30.3
V	92.5	7.5	<0.01	5.1	28.6
VI	90	10	<0.01	5.7	35.5
VII	85	15	0.01	6.1	38.3
ПДФГФ**	0	100	0.02	4.3	23.2

\* Рассчитано из констант седиментации по уравнению Флори–Мандельсона [5].

\*\* Поли-бис-додекафтортетоксифосфазен.

возрастает до 35 Дж/г, что связано с полиморфным переходом  $\alpha$ -модификации в  $\gamma$ -модификацию [2].

В табл. 2 показаны изменения  $T_c$  и фазовых переходов  $T_1$  и  $T_{из}$  в зависимости от содержания групп ДДФГ в сополифосфазенах и их термической предыстории. Четко прослеживается постоянство  $T_c$ , резкое падение  $T_{из}$  и значительно менее ярко выраженное уменьшение  $T_1$  с ростом концентрации групп ДДФГ. В области их малых концентраций ( $c \leq 1$  мол. %)  $T_1$  существенно зависит от температурной предыстории образца. При  $c \geq 7.5$  мол. %  $T_1$  и  $T_{из}$  сливаются, т.е. при повышении температуры сополимеры сразу переходят в расплав, не образуя мезофазы. Температуры фазовых переходов, определенные методом ДСК, подтверждаются данными поляризационно-оптических исследований.

Таким образом, по мере накопления в сополифосфазенах групп ДДФГ температурный диапазон мезофазного состояния резко сужается, что связано с нарушением регулярности строения молекул сополифосфазенов. Ранее диаграмма состояния для этих систем была обсуждена в работах [6, 7]. Когда все боковые звенья в полифосфазене замещены на группы ДДФГ, т.е. система приобретает регулярное химическое строение, существование мезофаз вновь проявляется четко (рис. 1, кривая 2). У ПДФГФ протяженность мезофазы составляет уже  $\sim 470^\circ\text{C}$  вследствие снижения  $T_1$  до  $\sim 10^\circ\text{C}$  и роста  $T_{из}$  до  $\sim 480^\circ\text{C}$ . Эта оценка, по-видимому, является заниженной из-за начавшегося процесса термодеструкции.

Обращает на себя внимание также экзоэффект при  $\sim -10^\circ\text{C}$ , предшествующий переходу кристалл-мезофаза. Он отражает процесс рекристаллизации ПДФГФ. Однако на термограммах охлаждения пик кристаллизации отсутствует. В связи с этим сказать что-либо более определенное в настоящее время невозможно, так как данные о кристаллической структуре ПДФГФ отсутствуют.

Теплота перехода  $\Delta H_1$  сополимеров, образующих мезофазу, существенно зависит от термической предыстории. Предварительное прогревание образцов до  $225\text{--}250^\circ\text{C}$  приводит к росту  $\Delta H_1$  в  $\sim 1.5\text{--}2$  раза по сравнению с сополимерами, полученными осаждением из раствора. Это свидетельствует о существенном повышении степени кристалличности.

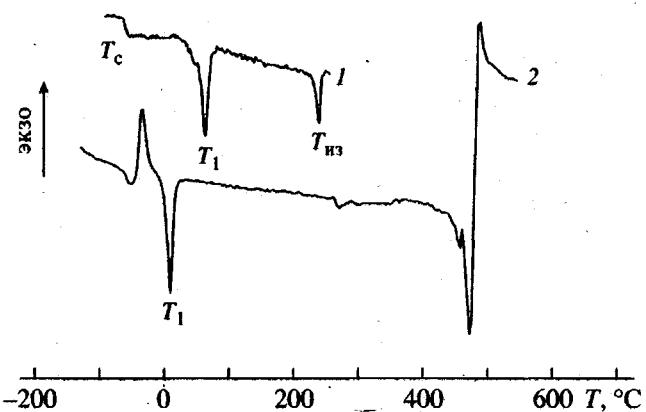


Рис. 1. ДСК-термограммы исходных образцов ПТЭФ (1) и ПДФГФ (2).

Возникновение мезофазы в изученном классе полимеров определяется не только регулярностью химического строения макромолекул, но и природой боковых звеньев. В случае фторированных боковых заместителей полученные в данной работе результаты могут быть дополнены литературными данными исследования поли-бис-пентафтторпропоксифосфазена (ППФПФ) [8] и поли-бис-гептафтторбутоксифосфазенов (ПГФБФ) [9]. Эти полимеры отличаются от ПТЭФ тем, что боковые звенья у них длиннее на одну и две группы  $\text{CF}_2$  соответственно. Оба полиорганофосфазена также образуют мезофазу, область которой

Таблица 2. Фазовые и релаксационные переходы в ПТЭФ, ПДФГФ и их сополимерах

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$T_{из}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{из}, \text{Дж/г}$
ПТЭФ	-59.8	94.6	34.6	250.6	4.4
I	-60.3	74.1	28.3	226.7	2.9
II	-58.6	65.6	22.4	202.7	0.9
III	-57.6	48.0	13.7	130.5	0.4
IV	-58.0	46.9	7.1	105.2	-
V	-57.1	-	-	40.4	3.0
VI	-59.0	-	-	14.1	4.7
ПДФГФ	-58.4	10.1	14.4*	$\sim 480$	-

\* Величина может быть занижена из-за наложения двух процессов – рекристаллизации и перехода кристалл–мезофаза.

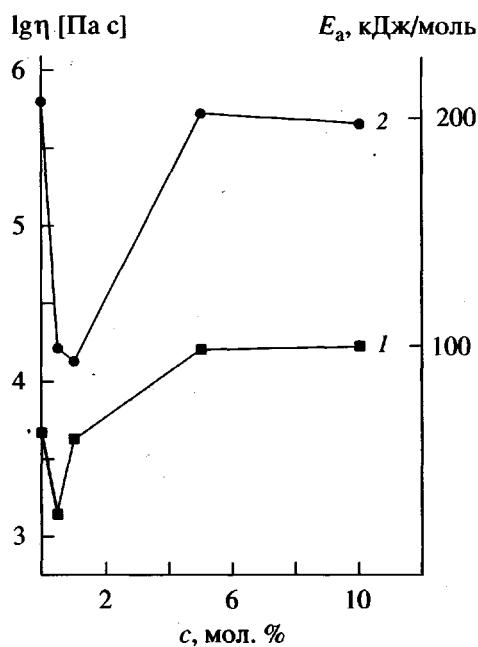


Рис. 2. Зависимость вязкости (1) и энергии активации (2) сополимеров от содержания групп ДДФГ при  $250^\circ\text{C}$ .

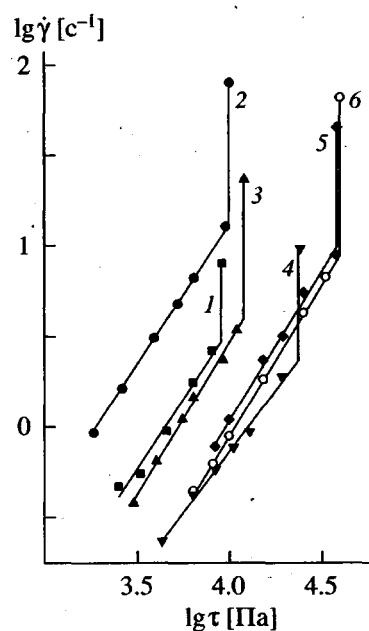


Рис. 3. Кривые течения ПТЭФ (1) и сополимеров I (2), II (3), IV (4), V (5) и VI (6) с различным содержанием групп ДДФГ  $T = 250^\circ\text{C}$ .

расширяется по температурной шкале с увеличением длины боковых звеньев главным образом вследствие роста  $T_{iz}$ . Так, для ПТЭФ  $T_{iz} \sim 250^\circ\text{C}$ , для ППФПФ  $T_{iz} > 350^\circ\text{C}$ , для ПГФБФ  $T_{iz} > 400^\circ\text{C}$ , а для ПДФГФ  $\sim 480^\circ\text{C}$ .

### Реологические свойства

ПТЭФ является линейным, практически гибкоцепным полимером узкого ММР с неорганической основной цепью. Исследование реологических свойств ПТЭФ показало, что при  $T \geq T_{iz}$  он ведет себя подобно гибкоцепным неполярным полимерам с узким ММР, таким как ПЭВП, ПБ полизопрен, ПС и др. [10, 11]. Специфика химического строения, обусловленная неорганической основной цепью и наличием электроотрицательных атомов фтора в боковых цепях, предопределяет существование ПТЭФ в мезофазном состоянии, характеризуемом комплексом необычных реологических свойств (см. введение). Он отражает сохранение элементов позиционного и ориентационного структурного порядка даже при появлении крупномасштабной подвижности (течения).

При  $250^\circ\text{C}$  (когда все объекты, кроме ПДФГФ, находятся в изотропном состоянии) сополимеры в широком диапазоне напряжений сдвига ведут себя как ньютоновские или "степенные" псевдопластические жидкости. При этом достаточно достигнуть  $(T - T_{iz}) \geq 20^\circ\text{C}$ , чтобы устранить предпереходные явления.

Зависимость вязкости сополимеров от содержания групп ДДФГ при  $T > T_{iz}$  носит экстремальный характер с минимумом в области содержания групп ДДФГ  $\sim 0.5\text{--}1\%$  (рис. 2). Минимум вязкости отвечает минимуму энергии активации течения. При содержании групп ДДФГ более 5% вязкость и энергия активации выходят на насыщение, достигая постоянных величин. Наличие минимума на указанных зависимостях может объясняться пластифицирующим действием редких длинных ответвлений.

При достижении определенного критического напряжения  $\tau_{cp}$  наблюдается резкий скачок объемного расхода (рис. 3). Это явление, названное "срывом", ранее было подробно изучено для нескольких гомологических рядов линейных гибкоцепных полимеров [10, 11]. Оно объяснялось переходом пристенных слоев расплава в вынужденное высокоэластическое состояние и потерей вследствие этого контакта с измерительной поверхностью [11, 12]. Для каждого гомологического ряда  $\tau_{cp}$  постоянно и не зависит от ММ полимера и температуры.

Для сополифосфазенов величина  $\tau_{cp}$  зависит от содержания групп ДДФГ (рис. 4). С увеличением содержания групп ДДФГ  $\tau_{cp}$  повышается от  $9.1 \times 10^3$  Па (для ПТЭФ) до  $4.8 \times 10^4$  Па (для сополимера VII). Эти значения  $\tau_{cp}$  значительно меньше, чем для всех исследованных ранее полимеров.

Наиболее резко  $\tau_{cp}$  растет в области составов, в которой сополимеры способны к образованию мезофазы. Когда образование мезофазы становится невозможным (при содержании групп ДДФГ более 7.5 мол. %), значение  $\tau_{cp}$  остается практически неизменным.

В работе [11] было установлено, что напряжение срыва пропорционально значению модуля упругости на плато высокомодульной эластичности  $G_{pl}$ , а различие в значениях  $\tau_{cp}$  связано с величиной динамического сегмента  $M_e$  (длиной участка цепи между зацеплениями). Жесткость динамического сегмента характеризуется числом входящих в него мономерных звеньев –  $Z_e = M_e/M_0$ , где  $M_0$  – ММ мономерного звена, причем чем выше  $Z_e$ , тем ниже гибкость макромолекулы. Зависимость  $M_e$  от  $\tau_{cp}$  для различных полиолефинов и полидиенов показана на рис. 5. Так как она линейна в логарифмических координатах, экстраполируя прямую к малым  $\tau_{cp}$  в соответствии с экспериментально полученными значениями напряжения срыва для изученных сополифосфазенов, можно оценить для них  $M_e$  (штриховая часть прямой). Правомерность такой экстраполяции подтверждается приведенной на том же рисунке практически линейной зависимостью сегмента Куна  $A$  от  $\tau_{cp}$ . Связь между  $\tau_{cp}$  и  $M_e$  можно выразить степенной формулой

$$\tau_{cp} = BM_e^{-\alpha},$$

где  $B = 7.9$  и  $\alpha = 0.7$ .

В табл. 3 представлены значения  $M_0$ ,  $M_e$ ,  $Z_e$  и  $\tau_{cp}$  для одиннадцати полимеров. Сравнение ПЭВП как самого гибкоцепного полимера с ПТЭФ показывает, что  $M_e$  у последнего в 200 раз больше, а  $\tau_{cp}$  в ~40 раз меньше. Введение групп ДДФГ приводит к росту  $\tau_{cp}$ , уменьшению  $M_e$  и, следовательно, к компактизации молекулярных клубков, что сопровождается ростом эластичности. Сополимер VII по своему внешнему виду, консистентности, характеру проявления эластической турбулентности и срыва аналогичен типичным эластомерам, например ПБ.

В мезофазном состоянии реологическое поведение мезофазогенных сополифосфазенов резко отличается от их поведения в изотропных расплавах и соответственно от поведения линейных гибкоцепных полимеров. Они превращаются в сильноструктурированные вязкопластичные системы, т.е.

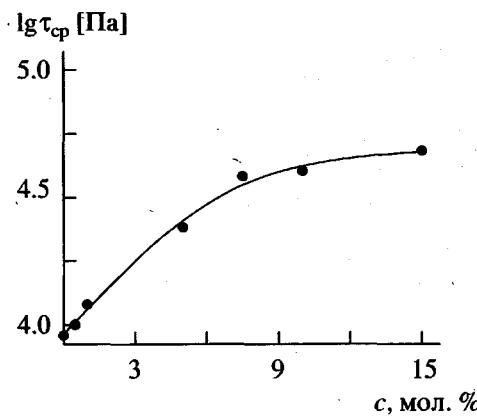


Рис. 4. Зависимость напряжения срыва для сополимеров от содержания групп ДДФГ.  $T = 250^\circ\text{C}$ .

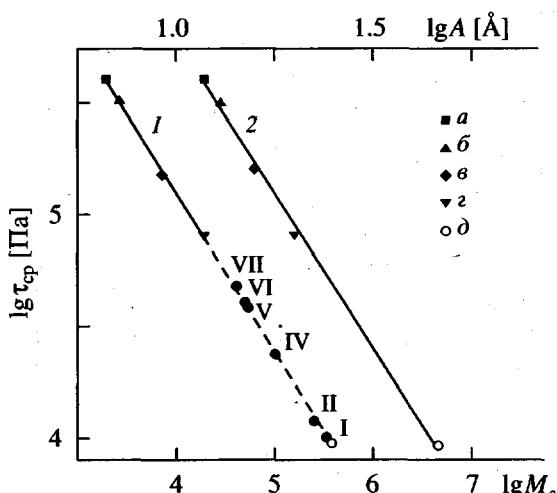


Рис. 5. Зависимость напряжения срыва от ММ динамического сегмента (1) и сегмента Куна (2) для линейных гибкоцепных полимеров ПЭНД (a), ПБ (b), полиизопрена (c), ПС (d), а также ПТЭФ (d) и его сополимеров I–VII в состоянии изотропного расплава [13–18]. Пояснения в тексте.

их кривые течения приобретают S-образный вид, с ярко выраженным пределом текучести (рис. 6) и отсутствием эффекта срыва в разумном диапазоне напряжений.

Переход из изотропного в мезофазное состояние вызывает катастрофическое изменение реологических свойств, включая не только смену характера проявления реологических свойств, но и резкое возрастание вязкости. Так, снижение температуры на  $25^\circ\text{C}$  от  $T_{iz}$  приводит к росту вязкости почти на три порядка, тогда как повышение температуры до  $(T_{iz} + 25^\circ\text{C})$  лишь незначительно снижает вязкость.

**Таблица 3. Связь напряжения сдвига с молекулярными характеристиками полимеров**

Полимер	$M_0$	$M_e \times 10^{-4}$	$Z_e$	$\tau_{ep} \times 10^{-4}$ , Па
ПЭНД	28	0.2 [13]	71	40
ПБ	54	0.28 [14]	52	32
Полизопрен	68	0.7 [15]	103	15
ПС	104	1.9 [16]	187	8.0
VII	313	4.0*	128	4.8
VI	289	5.0*	173	4.0
V	278	5.2*	187	3.8
IV	266	10*	376	2.4
II	248	25*	1008	1.2
I	245	34*	387	1.0
ПТЭФ	243	38*	1560	0.9

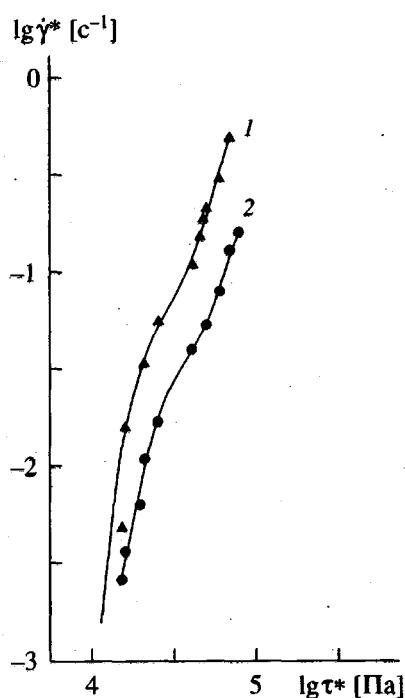
\* Экстраполированные величины.

Таким образом, на примере ряда сополифосфазенов показано, что в пределах одного и того же класса полимеров при небольшом изменении химической структуры и температуры можно до-

стигать реологического поведения, присущего как ЖК-системам, так и изотропным расплавам полимеров, подобных ПЭ или полибутадиену ПБ. Столь существенное изменение реологических свойств связано с возможностью существования сополифосфазенов либо в мезофазном, либо в изотропном состояниях, каждое из которых характеризуется определенным набором реологических показателей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
2. Kulichikhin V.G., Antipov E.M., Borisenkova E.K., Tur D.R. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lam L.I. New York: Springer-Verlag, 1993. P. 258.
3. Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Литвинов И.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1505.
4. Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Ширнина Т.А., Еспенбетова Д.А., Губанов В.А., Пономарев А.И., Соколов С.В., Иванова Г.А. А.с. 1024482 СССР // Б.И. 1983. № 23. С. 83.
5. Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
6. Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Тур Д.Р., Купцов С.А. // Тез. докл. 18 Симп. по реологии. Карагачово, 1996. С. 20.
7. Панков В.С., Чайка Е.М., Дубовик И.И., Герасимов М.В., Оболонкова Е.С., Ильина М.Н., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1343.
8. Задорин А.Н., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 675.
9. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Купцов С.А., Куличихин В.Г., Цуканова М.П., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1540.
10. Bagley R.B., Cabott I.M., West D.C. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. № 1. P. 109.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
12. Adewale K.P., Leonov A.I. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 2. P. 110.
13. Saeda S., Iotsuyanagi J., Iamaguchi K. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 15. № 2. P. 277.
14. Kraus G., Gruver J. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 2. P. 797.
15. Fetters L. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. 1965. V. 69. № 1. P. 33.
16. Onogi S., Masuda T., Kitagawa K. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 109.



**Рис. 6. Кривые течения ПДФГФ (1) и ПТЭФ (2) в мезофазном состоянии.  $\gamma^*$  и  $\tau^*$  – эффективные значения скорости и напряжения сдвига.  $T = 225^\circ\text{C}$ .**

17. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
18. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1992. С. 18, 29.

## Rheological Properties and Phase State of Copolyphosphazenes

E. K. Borisenkova\*, G. B. Vasil'ev\*,  
V. G. Kulichikhin\*, S. A. Kuptsov\*, and D. R. Tur\*\*

\*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**—Effects of the side 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptoxy groups in poly(bis-trifluoroethoxyphosphazene) on the rheological properties and phase state of copolyphosphazenes were studied by the capillary viscometry and DSC techniques. The content of  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$  groups in the copolymers was varied from 0.5 to 100 mol %. The rheological properties of the samples depended on their phase state (isotropic or mesophase) having a concentration-dependent temperature interval of existence. The rheological behavior of copolyphosphazenes in the isotropic state resembles that of typical flexible-chain polymers, including the phenomenon of "breakdown" (the loss of contact between melt and the surface of measuring device at a high shear rate). The "breakdown" stress in copolyphosphazenes is markedly lower than that in carbochain polymers. The rheological properties of copolyphosphazenes in the mesophase state are quite different, showing evidence of the yield point followed by pseudoplastic behavior of the melt. The series of copolymers studied offers a convenient model system whose rheological behavior can be varied from pseudoplastic to viscoplastic by slightly changing the chemical composition or the temperature of samples.