

УДК 541.64:535.32

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

*Зуев Б. М., Утэй Б. И., Чистяков Е. В.,  
Винокурова Г. М., Фаттахов С. Г.*

Применена универсальная расчетная схема для определения показателя преломления ряда полимеров на основе окисей и сульфидов бис-(2-карбалилоксиалкил)фенилфосфинов и сложных аллиловых эфиров двухосновных кислот. Показано, что если при вычислении молекулярной рефракции мономерного остатка учтены возможные отклонения от аддитивности, то оценка светопреломляющей способности полимера может быть проведена с хорошей точностью.

Разнообразие полимеров по химическому строению и физико-механическим свойствам, простота технологического процесса их переработки явились причиной все возрастающего интереса к этим материалам, как достойным заменителям силикатных стекол в оптической промышленности [1]. Однако для успешного использования прозрачных полимеров в качестве оптических стекол различного назначения необходимо умение получать высокомолекулярные соединения с заданным показателем преломления в широком диапазоне его значений. Следует отметить, что поиск путей синтеза полимеров с заданным показателем преломления важен также и в решении проблемы изготовления прозрачных стеклопластиков, у которых показатели преломления связующего и армирующего наполнителя достаточно близки между собой.

По известным причинам эмпирическое решение поставленной задачи весьма сложно. Полезные практические результаты можно получить скорее расчетным путем, используя различные приближения. Обширные исследования в этом направлении были выполнены в работах [2, 3]. В итоге этих исследований авторы предложили универсальную расчетную схему для определения основных физико-химических характеристик полимеров. В частности они разработали достаточно простой способ расчета и показателя преломления [2]. В основу этого расчета положены аддитивная схема определения собственного объема повторяющегося звена полимера и предположение о том, что коэффициент упаковки макромолекул является константой материала [3]. На примере трех термостойких пленочных соединений было показано, что предложенная расчетная схема дает результат, хорошо согласующийся с экспериментом [2]. Вместе с тем полученный результат относится к узкому классу полимеров и, как нам кажется, нуждается в проверке на материалах с более широкой вариацией их химического состава.

В данной работе расчетная схема применена для определения показателя преломления ряда структурированных полимеров, химическое строение которых существенно отличалось от изученных ранее. Исследования предприняты с целью дальнейшего выявления возможностей расчета для оценки преломляющей способности полимеров до их синтеза.

В таблице представлены структурные формулы мономерных остатков и приведены экспериментально найденные и вычисленные константы полимеров. Характеристики

**Константы полимеров и результаты расчета их показателей преломления**

| Полимер,<br>№ | Мономерный<br>остаток   | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ ,<br>$\text{г}/\text{см}^3$ | $M$   | $R, \text{см}^3$ | $N_A \sum_i \Delta V_i$<br>$\text{см}^3/\text{моль}$ | $K$   | $n^{**}$       |
|---------------|---|------------|--|-------|------------------|--|-------|----------------|
|               |   | найдено    | вычислено                              |       |                  |  |       |                |
| I             |    | 1,5638     | 1,2721                                 | 350,4 | 89,96            | 189,1  | 0,687 | 1,564          |
| II            |    | 1,5527     | 1,2169                                 | 378,4 | 99,22            | 210,0  | 0,676 | 1,558          |
| III           |    | 1,5600     | 1,2424                                 | 364,4 | 94,61            | 199,6  | 0,680 | 1,562          |
| IV            |    | 1,5900     | 1,2719                                 | 366,4 | 97,44            | 199,3  | 0,692 | 1,586          |
| V             |    | 1,5752     | 1,2147                                 | 394,5 | 106,70           | 220,3  | 0,678 | 1,574          |
| VI            |    | 1,5820     | 1,2405                                 | 380,4 | 102,11           | 209,5  | 0,684 | 1,579          |
| VII           |   | 1,5310     | 1,2252                                 | 250,3 | 63,10            | 140,6  | 0,687 | 1,528          |
| VIII          |  | 1,5692     | 1,2626                                 | 246,3 | 62,21 *<br>63,37 | 133,8  | 0,687 | 1,546<br>1,562 |
| IX            |  | 1,5717     | 1,2523                                 | 246,3 | 62,21<br>63,66   | 133,8  | 0,682 | 1,546<br>1,567 |
| X             |  | 1,5729     | 1,2452                                 | 246,3 | 62,21<br>64,12   | 133,8  | 0,678 | 1,546<br>1,568 |
| XI            | $R_3-(CH_2)_2-R_3$  | 1,5731     | 1,2897                                 | 438,4 | 108,10<br>112,03 | 233,3  | 0,686 | 1,546<br>1,570 |
| XII           | $R_3-(CH_2)_4-R_3$  | 1,5670     | 1,2572                                 | 466,5 | 117,31<br>121,20 | 254,2  | 0,684 | 1,544<br>1,566 |
| XIII          | $R_3-(CH_2)_6-R_3$  | 1,5583     | 1,2254                                 | 494,5 | 126,52<br>130,34 | 274,5  | 0,680 | 1,542<br>1,562 |
| XIV           | $R_3-(CH_2)_7-R$  | 1,5572     | 1,2132                                 | 508,3 | 131,14<br>135,04 | 284,7  | 0,680 | 1,542<br>1,561 |
| XV            | $R_3-(CH_2)_8-R_3$  | 1,5545     | 1,2054                                 | 522,6 | 135,73<br>139,54 | 295,6  | 0,682 | 1,540<br>1,560 |

\* В знаменателе — исправленные значения молекулярных рефракций.

\*\* В числителе — вычислено по формуле (3), в знаменателе — данные расчета показателя преломления, полученные из уравнения (3) с учетом исправленных величин молекулярных рефракций.

П р и м е ч а н и е.  $R = -CH_2CH_2COCH_2CH_2-$ ,  $R_1 = -CH_2CH_2COCH_2CH_2-$ ,

$R_2 = -COCH_2CH_2-$ ,  $R_3 = -CO\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6H_4 \\ \diagup \end{array} COCH_2CH_2-$ .

| Полимер,<br>№ | Мономерный<br>остаток | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $M$   | $R$ , см <sup>3</sup>   | $N_A \sum_i \Delta V_i$<br>см <sup>3</sup> /моль | $K$   | $n^{**}$              |
|---------------|-----------------------|------------|-----------------------------------|-------|-------------------------|--|-------|-----------------------|
|               |                       | найдено    | вычислено                         |       |                         |  |       |                       |
| XVI           |                       | 1,5920     | 1,2760                            | 486,5 | <u>123,20</u><br>128,52 | 258,0  | 0,677 | <u>1,566</u><br>1,596 |
| XVII          |                       | 1,6155     | 1,2734                            | 562,6 | <u>147,23</u><br>154,21 | 303,5  | 0,687 | <u>1,576</u><br>1,611 |
| XVIII         |                       | 1,6030     | 1,2330                            | 322,4 | <u>86,42</u><br>89,43   | 179,3  | 0,686 | <u>1,573</u><br>1,600 |

мономеров и синтез полимеров описаны в работах [4–6]. Показатели преломления  $n_D^{20}$  образцов измеряли на рефрактометре ИРФ-22 способом, рекомендованным в работе [7], а плотность  $d_4^{20}$  определяли гидростатическим взвешиванием в водном растворе иодистого калия. Данные измерения плотностей использовали в расчетах коэффициентов упаковки  $K$  полимеров. Следует сказать, что коэффициент упаковки рассматриваемых полимеров изменился в пределах от 0,676 до 0,692, но его среднее значение в изомерном и гомологическом рядах было одинаковым и равным  $K_{cp}=0,683^*$ . Как видно, эта величина оказалась очень близкой к ранее определенной для других полимеров [2, 3] и поэтому ниже принималась в качестве константы. Необходимый для расчета собственный объем мономерных остатков находили из таблиц работы [3]. Инкременты объемов для групп атомов



были вычислены по методике, разработанной там же \*\*.

В качестве рабочих формул использовали широко известное в рефрактометрическом анализе уравнение Лорентц – Лоренца [7],

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R \quad (1)$$

и предложенную в работе [3] зависимость между плотностью и собственным объемом повторяющегося звена полимера

$$d = \frac{K_{cp} M}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (2)$$

Здесь  $M$  – молекулярная масса мономерного остатка,  $N_A$  – число Авогадро,  $\Delta V_i$  – инкремент объема отдельного атома,  $K_{cp}$  – средний коэффициент упаковки полимера в блоке,  $R$  – молекулярная рефракция, равная сумме атомных рефракций,  $n$  – показатель преломления.

Из уравнения (1) следует, что светопреломляющая способность вещества в значительной мере зависит от его плотности. Однако плотность не является единственным критерием оптических свойств полимера. Как

\* Имеются в виду три гомологических ряда мономерных остатков: I–III, IV–VI и XI–XV, и один изомерный VIII–X.

\*\* Молекулярный радиус фосфора и серы принимали равным  $R=1,9 \text{ \AA}$  и  $S=1,85 \text{ \AA}$  [8], а их атомные рефракции, соответствующие  $6,02$  и  $8,9 \text{ см}^3$ , были взяты из работы [9].

показывает сравнительный анализ данных таблицы, закономерность в изменении  $n=f(d)$  наблюдается только в пределах гомологического ряда мономерных остатков, причем каждый гомологический ряд описывается собственной зависимостью  $n=f(d)$ . Если же обратиться к изомерам на основе аллиловых эфиров фталевых кислот, то для них, по-видимому, установить такую связь вообще невозможно. Таким образом, уравнение (1), хотя и имеет практическое значение при идентификации исследуемых веществ, вместе с тем не является универсальным. Что касается прогнозирования оптических свойств, то уравнение Лоренц — Лоренца в форме (1) вообще непригодно для решения этой задачи и прежде всего потому, что в него входит плотность, которая определяется экспериментально. Однако, следуя работе [2], это затруднение можно обойти, если, принимая во внимание соотношение (2), преобразовать уравнение (1) к виду

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = K_{cp} \frac{R}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (3)$$

Как видно, при таком подходе задача прогнозирования показателя преломления полимеров существенно упрощается, так как в формулу (3) теперь входят только величины, для определения которых не требуется инструментальных измерений. Воспользуемся этой формулой для расчета показателя преломления структурированных полимеров. В таблице представлены экспериментально найденные и вычисленные по формуле (3) величины показателей преломления. Сравнение данных таблицы позволяет прежде всего заключить, что для фосфорсодержащих полимеров (I—VI) и полимера на основе тетрагидрофталата (VII) отклонение расчетных значений  $n$  от найденных не превышает  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ .

Несколько иначе дело обстоит с образцами, содержащими ароматические ядра в основной цепи мономерного остатка. Так, например, в поли-диаллилфталатах (ПДФ) (полимеры VIII—X) расхождение между расчетом и данными опыта достигает  $24-28 \cdot 10^{-3}$ . Значительные экзальтации показателя преломления наблюдаются также и в полимерах на основе сложных аллиловых эфиров дикарбоновых кислот (XI—XVIII). Причем  $\Delta n$  в этих соединениях изменяется от  $14 \cdot 10^{-3}$  до  $40 \cdot 10^{-3}$  и становится тем больше, чем выше процент ароматичности мономерного остатка. Здесь необходимо отметить, что и в фосфорсодержащих полимерах имеются ароматические радикалы. Однако для этих образцов расчетные значения показателя преломления удовлетворительно согласуются с экспериментальными. По-видимому, это объясняется тем, что бензольное ядро, являясь боковой группой, вызывает значительно меньшую экзальтацию показателя преломления.

Из сказанного следует, что результаты расчета по формуле (3) не для всех полимерных систем удовлетворительно совпадают с данными экспериментальных измерений. Но поскольку применение расчетной схемы в форме (2) при вычислении плотности практически всегда дает хорошие результаты для всех полимеров, то погрешности в вычислениях показателя преломления в данном случае следует объяснить недостатками способа определения молекулярных рефракций.

Вообще говоря, этот вывод не является неожиданным, так как в рефрактометрии хорошо известно, что особенности химического строения (сопряженные связи, ароматические ядра) отражаются на молекулярной рефракции и могут вызвать значительные отклонения от аддитивной схемы [7]. Примером тому служат мономеры диаллиловых эфиров фталевых кислот: для них по нашим данным [5] экзальтация рефракции возрастает от *ортого*- к *пара*-изомерам в следующей последовательности: 1,17—1,46—1,92. Казалось бы, что это обстоятельство может помехой в деле прогноза пути синтеза материалов с заданным показателем преломления. Однако если критически относиться к аддитивной схеме расчета и

учитывать отклонения от аддитивности молекулярных рефракций, которые наблюдаются в родственных соединениях, то в большинстве случаев, по-видимому, можно получить удовлетворительный результат.

Такой подход к решению задачи был использован нами при определении молекулярных рефракций мономерных остатков сложных аллиловых эфиров двухосновных кислот (XI–XVIII). Мономеры этого вида соединений оказались кристаллическими веществами [6] и для них экзальтации непосредственно из опыта определить не удалось. Однако при анализе структур этих веществ нетрудно заметить, что в остатке оксибензойной кислоты ароматическое ядро находится в *para*-положении. Поэтому рефракцию мономерных остатков алифатических кислот (XI–XV) резонно было увеличить на удвоенную экзальтацию полидиаллилтерефталата (X), а к рефракции остатка изофталевой кислоты (полимер XVI) еще прибавить экзальтацию полидиаллилизофталата (IV).

Несколько сложнее дело обстояло с *o*, *o'*-дифеновым радикалом (полимеры XVII, XVIII). Однако и в этом случае удалось прийти к удовлетворительному результату, когда допустили, что его экзальтация равна сумме экзальтаций полидиаллилортофталата и полидиаллилтерефталата, т. е.  $\sim 3 \text{ см}^3$ . Исправленные таким образом значения молекулярных рефракций и данные расчета показателя преломления, полученные из уравнения (3) с учетом исправленных величин молекулярных рефракций, приведены в таблице. Как видно, максимальное расхождение между расчетом и экспериментом теперь уже не превышает  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ .

Такой результат дает основание еще раз подчеркнуть, что успешное использование расчетной схемы для определения показателя преломления будущего полимера в основном зависит от выбора значений молекулярных рефракций мономерного остатка. И если в молекулярной рефракции учтены возможные отклонения от аддитивности, то оценка преломляющей способности полимера может быть проведена с хорошей точностью.

Что касается общих выводов, вытекающих из данных таблицы, то они сводятся к следующему: преломляющая способность полимеров возрастает, если в его мономерный остаток включаются элементы, которым свойственна высокая молекулярная рефракция. Нетрудно заметить, что полимеры, содержащие ароматические ядра, атомы фосфора и серы характеризуются высоким показателем преломления. Однако бензольное ядро, само по себе, обладает значительной анизотропией поляризуемости и поэтому при технологической обработке в таких материалах проявляется оптическая неоднородность (интерференционные полосы), что отрицательно сказывается на качестве изделия. В то же время исследования двойного лучепреломления полимеров на основе окисей и сульфидов *bis*-(2-карбалиллоксиялкил)фенилфосфинов, выполненные нами ранее [10], показали, что для этих материалов характерны высокая поляризуемость и очень низкая анизотропия поляризуемости (значительно ниже ПММА). Все это говорит о том, что суммарная анизотропия поляризуемости групп фенил – фосфор – сера и фенил – фосфор – кислород невелика, а сами материалы, обладая высокой прозрачностью и огнестойкостью, являются перспективными для оптической промышленности.

Институт органической  
и физической химии  
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию  
4 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Сперанская, Л. И. Таругина, Оптические свойства полимеров «Химия», 1976, стр. 74.
2. А. А. Аскадский, С. Н. Прозорова, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A18, 636, 1976.
3. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A11, 494, 1969.
4. Г. М. Винокурова, С. Г. Фаттахов, Высокомолек. соед., A9, 2126, 1967.
5. Б. М. Зуев, Высокомолек. соед., A12, 730, 1970.

6. Б. М. Зуев, А. П. Филиппова, Н. А. Палихов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1884.
  7. Б. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960, стр. 187.
  8. Л. В. Вилков, В. С. Мастрюков, Н. И. Садова, Определение геометрического строения свободных молекул, «Химия», 1978, стр. 210.
  9. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 290.
  10. Б. М. Зуев, А. П. Филиппова, В сб. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений, Труды VII Всесоюзной конференции, т. 2, Таллин, 1974, стр. 20.
- 

## EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF AMORPHOUS POLYMERS ON THEIR REFRACTION INDEX

Zuyev B. M., Utei B. I., Chistyakov Ye. V.,  
Vinokurova G. M., Fattakhov S. G.

### Summary

A universal computing scheme has been applied for determination of refraction index for a number of polymers produced on the basis of oxides and sulfides of *bis*(2-carbolliloxyalkyl)phenylphosphines and esters of two-basic acids. It was shown, if at the calculation of molecular refraction of a monomeric residual the possible deviation from additivity are taken into account, then the evaluation of light refraction ability may be carried on with a good accuracy.

---