

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII

1986

№ 2

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ

Сокольская И. Б., Фрейдзон Я. С., Кочервинский В. В.,
Шибаев В. П.

Методом рентгенографии и малоуглового рассеяния поляризованного света исследована структура некоторых гребнеобразных полиорганофосфазенов с алкильными и арильными радикалами в боковой цепи. Показано, что в случае алкильных заместителей кристаллизация наблюдается только при достаточно больших их длинах (12 атомов углерода), в то время как в полиорганофосфазенах с арильными заместителями в кристаллическую решетку включаются как боковые группы, так и основные цепи.

Значительный научный интерес, проявляемый в последние годы к изучению полиорганофосфазенов вида $-[-N=P(OR)_2-]_m-$ (R – органический радикал), определяется как их особым строением, сочетающим в своем составе неорганические основные цепи, обрамленные органическими заместителями, так и обнаруженной способностью некоторых из них существовать в ЖК-состоянии в широком температурном интервале (200–250°) [1].

В данной работе представлены результаты исследования структуры двух типов полимеров – полидиалкоксифосфазенов (ПАФ) с боковыми η -алифатическими цепями различной длины (от $R=CH_3$ до $R=C_{12}H_{25}$), а также двух образцов полидиарилоксифосфазенов, способных к реализации ЖК-состояния (таблица).

В таблице приведены названия исследованных полимеров, их температуры стеклования T_c и плавления T_{pl} по данным работ [1–4].

Строение макромолекул полифосфазенов (ПФ) с длинными боковыми η -алифатическими радикалами $R=C_4H_9-C_{12}H_{25}$ позволяет отнести эти соединения к классу гребнеобразных полимеров [5]. Однако существенным отличием такого рода гребнеобразных полимеров от ранее исследованных органических полимеров (поли- η -алкилакрилаты, простые и сложные поли- η -алкилвиниловые эфиры и др.) является существование неорганической главной цепи макромолекулы и наличие в каждом мономерном звене не одного, а двух длинных боковых заместителей, что расширяет класс гребнеобразных полимеров и вызывает особый интерес к изучению их структуры.

Характеристики исследованных ПФ *

Полимер	R	T_c	T_{pl}
		К	К
Полидиметоксифосфазен (ПМФ)	$-CH_3$	195	–
Полидиэтоксифосфазен (ПЭФ)	$-C_2H_5$	210	–
Полидибутоксифосфазен (ПБФ)	$-C_4H_9$	176	–
Полидигексилоксифосфазен (ПГФ)	$-C_6H_{13}$	178	–
Полидиоктилоксифосфазен (ПОФ)	$-C_8H_{17}$	196	–
Полидодекилоксифосфазен (ПДФ)	$-C_{12}H_{25}$	–	305
Полидифеноксифосфазен (ПФФ)	$-C_6H_5$	262	660
Полиди- n -трет-бутилфеноксифосфазен (ПТБФ)	$-C_6H_4C(CH_3)_3$	~320	620

* Температуры перехода из кристаллического состояния в ЖК составляют 495–525 (ПФФ) и 530 К (ПТБФ).

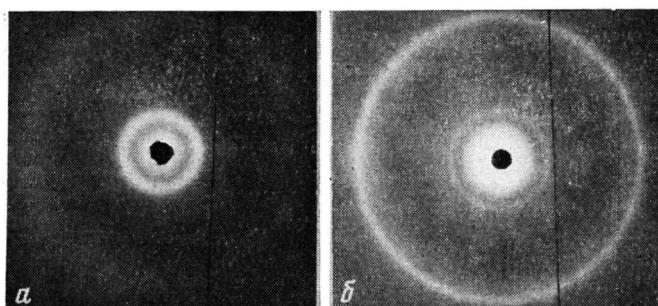


Рис. 1. Рентгенограммы ПГФ (а) и ПДФ (б)

Изученные в работе полиорганофосфазены были приготовлены по методикам, описанным в работах [6, 7]. Образцы полимеров исследовали рентгенографическим методом с помощью аппарата УРС-55, используя Cu K_α -излучение, отфильтрованное никелем, при комнатной температуре. Рентгенограммы получали на плоской пленке; расстояние образец — пленка составляло 60,6 мм. Межплоскостные расстояния определяли по формуле Вульфа — Бреттга. Малоугловое рассеяние поляризованного света для образцов ПФ изучали на установке, включающей гелий-неоновый лазер, дихроичный фильтр и систему фотогравитации (293 К). Для структурных исследований использовали также поляризационный микроскоп МИН-8, снабженный терmostатированным нагревательным столиком при 293 — 470 К.

Образцы полимеров в виде пленок приготавливали испарением растворителей из растворов полимеров в хлороформе, ТГФ или эфире на стеклянной подложке. Затем для удаления растворителя пленку прогревали в течение 2 ч при 340—350 К. Результаты по изучению малоуглового рассеяния поляризованного света и данные рентгенографии не показали различия в структуре пленок полифосфазенов, высаженных из различных растворителей.

Исследование полимеров ряда ПАФ рентгенографическим методом показало наличие на их рентгенограммах двух диффузных максимумов (рис. 1, а), за исключением ПДФ, рентгенограммы которого характеризовались тремя резкими рефлексами (рис. 1, б). Значения межплоскостных расстояний, соответствующих рефлексам в больших d_1 и малых d_2 углах в зависимости от числа углеродных атомов n в *n*-алифатическом радикале, представлены на рис. 2. Как видно, величина диффузного рефлекса d_1 в области больших углов практически не зависит от длины боковой цепи и по аналогии с ранее исследованными органическими гребнеобразными полимерами может быть отнесена к расстоянию между боковыми *n*-алифатическими цепочками в ПАФ.

Для определения характера упаковки боковых цепей макромолекул ПАФ проводили расчет значений межплоскостных расстояний при условии однослойной (рис. 2) и двухслойной упаковок боковых цепей. При расчете типов упаковок поперечный размер макромолекул ПАФ определяли для наиболее вероятной конформации основной цепи с валентными углами NPN и PNP=120°. При расчете d для двух видов упаковок к диаметру основной цепи, равному 3,6 Å, добавляли размеры атома кислорода и длину метиленовой цепочки в форме плоского *транс*-зигзага, соответствующего определенному числу атомов углерода.

Экспериментальные результаты и расчетные значения $d_2(n)$ приведены на рис. 2. Ранее подобные зависимости $d_2(n)$ были получены для некоторых классов органических полимеров с алкильными боковыми цепями, такими как поли-*n*-алкилакрилаты, поли-*n*-алкилметакрилаты и т. д. [8]. Как и в органических полимерах, с удлинением боковых цепей, по-видимому, усиливается взаимодействие между ними, что приводит к их упорядоченному расположению, а для высшего исследованного гомолога — ПДФ к их кристаллизации. Действительно, в отличие от рентгенограмм, характерных для всех ПАФ (рис. 1, а), на рентгенограмме ПДФ в области больших углов проявляется узкий и резкий рефлекс, соответствующий $d_1=4,2$ Å,

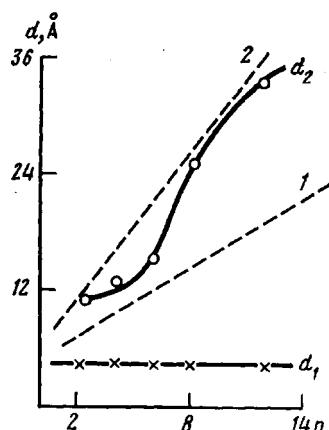


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний d от числа атомов углерода n в боковой цепи ПАФ: 1 и 2 — теоретические прямые для однослоиной и двуслойной упаковок соответственно

что свидетельствует о кристаллизации боковых α -алкильных цепей. Кроме того, появляется еще рефлекс с $d=11,7$ Å и малоугловая рефлекс с $d=32$ Å. Однако в отличие от ранее исследованных рядов органических полимеров со сходными боковыми цепями зависимость $d_2(n)$ имеет в ПАФ необычный вид, свидетельствующий об изменении характера упаковки макромолекул при переходе от коротких к длинным боковым радикалам.

Как следует из рис. 2, только для высших гомологов ряда ПАФ проявляется тенденция к реализации двуслойной упаковки боковых цепей, что связано, по-видимому, с усилением взаимодействия α -алифатических цепочек с ростом их длины. Что касается полимеров с меньшим числом углеродных атомов в боковом заместителе (ПЭФ — ПГФ), то характер их упаковки меняется от двуслойной к так называемой полуторной упаковке, когда боковые алифатические цепи соседних молекул, вероятно, частично перекрываются. Макромолекулы ПМФ, имеющие короткие заместители, по-видимому, вообще не образуют слоевую структуру, и наблюдаемый на рентгенограмме ПМФ малоугловой рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 13 Å, обусловлен параллельным расположением участков основных цепей.

Использование метода малоуглового рассеяния света позволило сделать для изученных полимеров некоторые выводы о характере их надмолекулярной организации. Для полимеров ряда ПАФ (кроме ПМФ и ПДФ) мы не наблюдали деполяризованного рассеяния при съемке в скрещенных поляроидах, что указывает на отсутствие в них оптически анизотропных структур микронного размера.

В ПДФ индикатрисса H_v -рассеяния характеризуется максимумами при азимутальном угле $\varphi=45^\circ$ (рис. 3), а картина V_v -рассеяния азимутально-независима. Это дает основание представить структуру ПДФ в виде агрегатов анизотропных стержней с направлением основной поляризуемости вдоль или поперек длиной оси цилиндра [9]. Азимутальная независимость V_v рассеяния свидетельствует о том, что объемная доля таких структур оказывается меньше 0,6.

Появление деполяризованного рассеяния в ПМФ с азимутально независимыми H_v и V_v может означать, что для этого полимера реализуется структура оптического уровня, которую, согласно работе [9], можно представить в виде некоррелированного расположения анизотропных стержней.

При замене боковой метиленовой цепи на фенильный радикал в ряду полиорганофосфазенов рентгенограмма принимает вид, характерный для высококристаллических полимеров (рис. 4). Узкие рефлексы на рентгенограмме ПМФ соответствуют межплоскостным расстояниям 11,1; 9,2; 8,2; 6,6; 5,0; 4,6; 3,8 Å, которые оставались неизменными для образцов ПФФ, приготовленных из раствора и из расплава.

Индикатрисса рассеяния в ПФФ подобна наблюданной в ПДФ (рис. 5, a). Однако более резкая зависимость H_v от радиального угла и меньшая его величина при той же геометрии съемки, что и в ПДФ, сви-

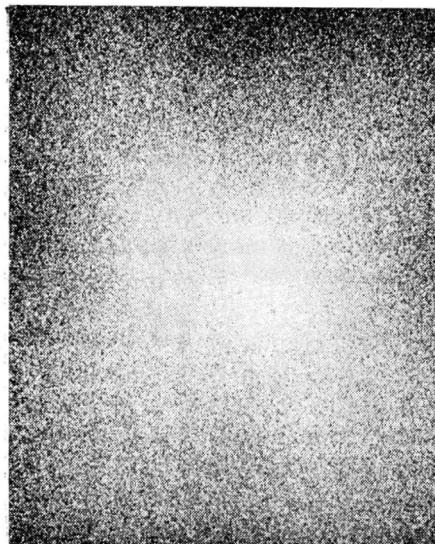


Рис. 3. Индикатрисса H_v -рассеяния для ПДФ

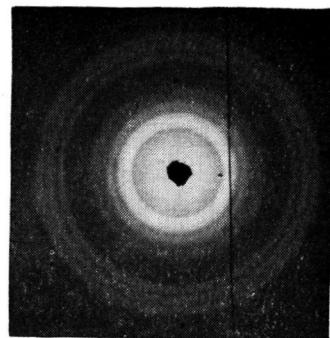


Рис. 4. Рентгенограмма ПФФ

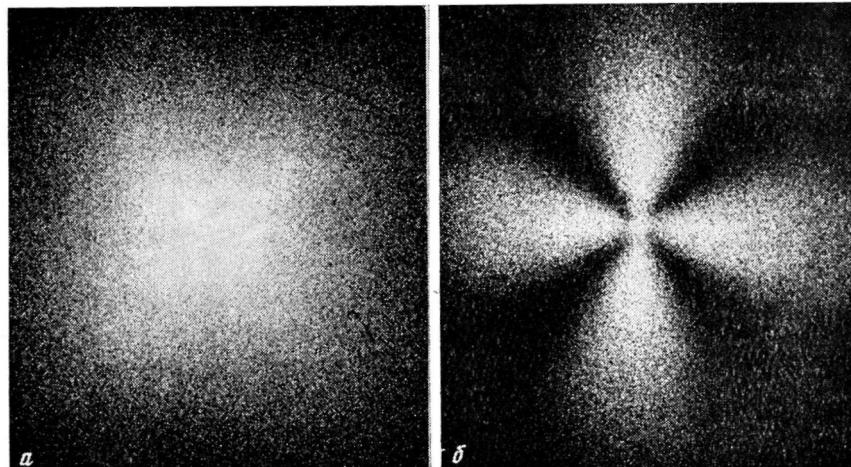


Рис. 5. Индикатрисса H_v -рассеяния для ПФФ (а) и ПТБФ (б)

детельствуют об образовании в ПФФ надмолекулярных структур в виде анизотропных цилиндров больших размеров и расположенных с большей степенью корреляции друг относительно друга [10]; т. е. замена алкильной боковой цепи фенильным кольцом привела к более совершенной структуре как на уровне ближнего, так и дальнего порядков.

Добавление к фенильному кольцу трет-бутильной группы сохранило способность цепей полифосфазенов к образованию кристаллической структуры. Наблюдаемые на рентгенограмме ПТБФ рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 13,3; 10,8; 9,2; 5,9 и 5,0 Å.

Морфология же ПТБФ отличается от таковой в ПФФ. Действительно, H_v -дифрактограмма ПТБФ характеризуется максимумом интенсивности при $\varphi=0^\circ$, а V_v азимутально зависит (рис. 5, б). В отличие от ПФФ здесь реализуется структура агрегатов анизотропных стержней с направлением оптической оси поляризуемости по отношению к оси макромолекулы под 45° , объемная доля таких образований выше, чем в ПФФ, и близка к единице [10].

Известно, что многие ПФ имеют широкую температурную область существования ЖК-фазы [1]. Наблюдаемый в ПФФ переход кристалл — жидккий кристалл происходит в температурном интервале 495—525 К, что мы связывали с двустадийным характером протекания этого перехода [2].

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что полиорганофосфазены с алкильными и арильными боковыми группами образуют слоевые структуры. В случае сильных взаимодействий боковых групп происходит кристаллизация полимера. Возможность кристаллизации арилзамещенных ПФ даже с относительно короткими боковыми группами (типа ПФФ) определяется тем, что макромолекулы ПФ имеют стереорегулярное строение и в кристаллическую решетку включаются не только боковые группы, но и основные цепи макромолекул. Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что при введении в ПФ в качестве боковых групп мезогенных фрагментов будут образовываться высокоупорядоченные полимеры, способные к образованию как кристаллической, так и жидкокристаллической структур.

Авторы благодарят В. В. Киреева (МИТХТ им. М. В. Ломоносова), предоставившего образцы полиорганофосфазенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneider N. S., Desper C. R., Beres J. J. In: Liquid crystalline polymers. N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 299.
2. Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1275.
3. Сокольская И. Б., Киреев В. В., Кротова Н. Т., Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 215.
4. Сокольская И. Б., Киреев В. В., Чукова В. М., Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 274.
5. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
6. Олжок Г. Фосфороазотистые соединения. М.: Мир, 1976.
7. Чукова В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
8. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 410.
9. Chu W. H., Yoon Y. J. Polymer Sci. C, 1977, № 61, p. 17.
10. Prudhomme R. E., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974, v. 12, № 9, p. 1805.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31.V.1984

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

STRUCTURE OF COMB-LIKE POLYORGANOPHOSPHAZENES

Sokol'skaya I. B., Freidzon Ya. S., Kochervinskii V. V.,
Shibaev V. P.

Summary

The structure of some comb-like polyorganophosphazenes with alkyl and aryl radicals in the side chain has been studied by X-ray analysis and small-angle polarized light scattering methods. For alkyl substituents the crystallization is shown to be observed only for rather long side chains (12 carbon atoms), while for polymers with aryl substituents both side and main chains are incorporated into the crystalline lattice.