

© 1990 г. Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Д. Р. Тур,  
Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, В. Г. Куличихин

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ И ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ  
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ  
ПОЛИ-БИС-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

С использованием методов двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле исследованы электрооптические свойства растворов поли-бис-трифторэтоксифосфазена. Положительное экспериментальное значение оптического коэффициента сдвига  $[\eta]/[\eta] = 12 \cdot 10^{-10}$  определяет сегментную оптическую анизотропию молекул полимера ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), равную  $160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Экспериментальная константа Керра в растворах поли-бис-трифторэтоксифосфазена на 3–4 порядка превосходит постоянные Керра для гибкоцепных макромолекул. Равновесные значения констант Керра и кинетика установления и спада эффекта Керра свидетельствуют о том, что под действием электрического поля ориентация молекул полимера определяется крупномасштабным движением макромолекулы. Для молекул поли-бис-трифторэтоксифосфазена характерна высокая полярность цепи, определяемая продольной относительно цепи составляющей дипольного момента мономерного звена.

Полифосфазены – сравнительно новый класс полимеров с неорганической по природе основной цепью. Рядом исследователей [1, 2] показана способность поли-бис-трифторэтоксифосфазена (**ПФФ**) и некоторых полиарилоксифосфазенов к образованию термотропных мезофаз, а специальные исследования равновесной жесткости молекул полифосфазенов установили [3], что ПФФ является гибкоцепным полимером.

В настоящей работе впервые исследованы электрооптические свойства растворов ПФФ –  $[-P(OCH_2CF_3)_2=N-]_n$  с использованием методов ДЛП и электрического двойного лучепреломления (эффект Керра).

Синтез ПФФ осуществляли конденсацией линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена ( $[\eta] = 5,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , толуол, 25°) с 2,2,2-трифторэтилатом натрия в смеси ТГФ – толуол при комнатной температуре в течение 3 ч в присутствии молекулярных сит ЗА [4]. Содержание незамещенного хлора в ПФФ составляет  $\leq 0,01$  вес.% (определен методом кулонометрического титрования).

Исследования выполняли для нефракционированного образца ПФФ; его характеристическая вязкость  $[\eta]$ , определенная в капиллярном вискозиметре Оствальда в этилацетате, равна  $6,2 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $M = 18 \cdot 10^6$  [3].

Эффект Керра изучали с использованием прямоугольно-импульсных электрических полей. Длительность импульсов составляла  $(4-9) \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , время нарастания и спада электрического напряжения было не более  $10^{-7} \text{ с}$ . Амплитуда напряжения достигала 500 В, что обеспечивало напряженность электрического поля в ячейке  $E$  до  $1,6 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ . Ячейкой Керра служила стеклянная кювета с плоскопараллельными титановыми электродами длиною 3 см и расстоянием между ними 0,03 см [5].

Для измерения ДЛП в потоке применяли визуальную методику, описанную ранее [6]; использовали четырехсантиметровый динамооптиметр с внутренним ротором, величина затвора между ротором и статором 0,031 см. Исследуемые растворы после специальной очистки были молекулярно-дисперсными, что подтверждает линейный характер зависимости наблюдаемой величины ДЛП  $\Delta n$  и угла ориентации оптической оси раствора  $\phi$  (рис. 1) от градиента скорости потока  $g$ . Растворителем в оптических и электрооптических измерениях служил этилацетат.

Полученный экстраполяцией на нулевую концентрацию раствора и нулевой градиент скорости потока оптический коэффициент сдвига

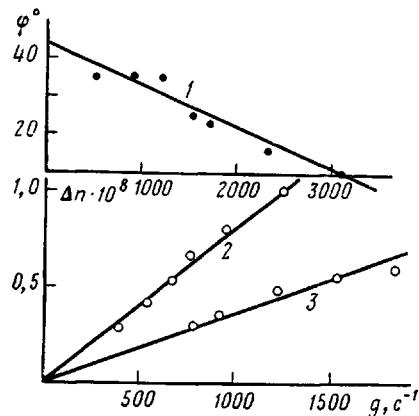


Рис. 1

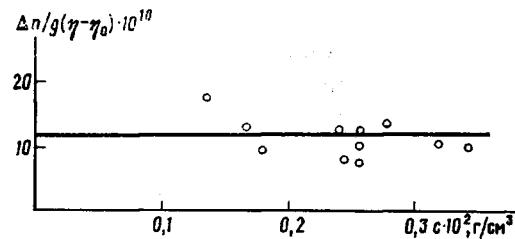


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость угла ориентации  $\varphi$  (1) и величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  (2, 3) от градиента скорости потока  $g$  для ПФФ в этилацетате. Концентрация полимера в растворе  $c \cdot 10^2 = 0,14$  (1);  $0,32$  (2) и  $0,18$  г/см<sup>3</sup> (3)

Рис. 2. Зависимость приведенного двойного лучепреломления  $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$  растворов ПФФ в этилацетате от концентрации полимера

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \lim \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \quad (\eta \text{ и } \eta_0 \text{ — вязкости раствора и растворителя})$$

(рис. 2) равен  $12 \cdot 10^{-10}$ .

Экспериментальная величина оптического коэффициента сдвига отражает положительную собственную анизотропию молекул ПФФ, поскольку, как показали специальные измерения, инкремент показателя преломления системы ПФФ — этилацетат очень мал ( $dn/dc = 0,004$ ). Учитывая большой молекулярный вес образца ПФФ, можно полагать [6], что в этой области  $M$  величина  $[n]/[\eta]$  не зависит от  $M$ , что позволяет в соответствии с теорией [6] определить оптическую анизотропию сегмента Куна ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ).

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = ([n]/[\eta]) [45 nkT/4\pi (n^2 + 2)^2], \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления полимера,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура. Немногочисленные экспериментальные данные [7] показывают, что молекулы с органической основной цепью, в боковых радикалах которых содержатся атомы фтора, обнаруживают небольшую отрицательную величину ДЛП ( $[n]/[\eta] = -2 \cdot 10^{-10}$ ). Положительная величина  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 160 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup> молекул ПФФ означает, что определяющий вклад в оптическую анизотропию молекулы вносит основная цепь, а шесть атомов фтора боковых радикалов могли бы только понизить экспериментально наблюдаемую величину  $[n]/[\eta]$ . Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  молекул ПФФ соответствует величинам  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  большинства гибкоцепных полимерных молекул [6].

Оптическая анизотропия сегмента непосредственно связана с анизотропией мономерного звена молекулы  $\Delta a$  соотношением

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \Delta a S, \quad (2)$$

где  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте. Величина и знак анизотропии мономерного звена существенно отражают его химическое строение и, что очень важно, его конформацию. Для оценки величины  $\Delta a$  следует знать равновесную жесткость молекул — величину статистического сегмента Куна  $A$  и соответственно число мономерных звеньев в сегменте  $S = A/\lambda$  ( $\lambda$  — длина проекции мономерного звена на ось молекулы).

Если использовать полученные для молекул ПФФ значения статистического сегмента  $A=44$  Å и  $\lambda=2,8$  Å [3], то экспериментальной величине  $(\alpha_1-\alpha_2)=160 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup> для модели цис-транс-конформации молекулы ПФФ соответствует величина оптической анизотропии мономерного звена

$$\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2) / S = (10 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

которая разумно отражает химическое строение повторяющейся единицы молекулярной цепи ПФФ. Об этом свидетельствует и тот факт, что найденная величина анизотропии мономерного звена ПФФ близка к соответствующим, также положительным величинам  $\Delta a$  полиалкилиозанов [8].

Таким образом, динамооптические свойства молекул ПФФ могут быть количественно объяснены с учетом значительной свернутости основной цепи исследованного полимера.

Напротив, при изучении электрического двойного лучепреломления в растворах ПФФ были обнаружены явления, нетипичные для гибкоцепных полимеров.

Хорошо известно, что в растворах гибкоцепных полимеров электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) как по величине, так и по знаку практически не отличается от ЭДЛ в растворе соответствующего мономера равной весовой концентрации. Это отражает тот факт, что кинетической единицей молекулярной цепи, независимо ориентирующейся в электрическом поле, является фактически мономерное звено (мелкомасштабный, деформационный механизм ориентации [9]) и, следовательно, размеры такой единицы значительно меньше сегмента Куна, который у большинства гибкоцепных полимеров включает 5–10 мономерных звеньев. Сказанное выше подтверждается также данными (например, работа [10]), полученными при изучении неравновесного эффекта Керра с использованием прямоугольно-импульсных или синусоидальных электрических полей. Соответствующие времена релаксации ЭДЛ лежат в области  $\tau \sim 10^{-8}$  с, типичной для низкомолекулярных жидкостей.

В растворах всех исследованных концентраций полимера  $c=(0,3-0,03) \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> было обнаружено большое, положительное по знаку двойное лучепреломление  $\Delta n_E$ , пропорциональное квадрату напряженности электрического поля  $E^2$  (рис. 3). Экспериментально найденная постоянная Керра  $K = \frac{\Delta n_E - \Delta n_0}{cE^2}$  (за вычетом эффекта  $\Delta n_0$ , вносимого рас-

створителем), экстраполированная на область нулевой концентрации раствора, равна  $7,0 \times 10^{-8}$  см<sup>5</sup>·г<sup>-1</sup> ( $300$  В)<sup>-2</sup>.

Величина константы Керра для ПФФ на три-четыре порядка превосходит постоянные Керра, характерные для гибкоцепных макромолекул, и близка к значениям, найденным для широкого круга полярных жесткоцепных полимеров [11].

Второй важный экспериментальный результат был получен при изучении кривых нарастания и спада ЭДЛ в прямоугольно-импульсном поле постоянного напряжения (рис. 4). Было установлено, что свободная релаксация эффекта после выключения поля не соответствует экспоненциальной кривой, что свидетельствует о заметной полидисперсности по временам релаксации  $\tau$  ЭДЛ. Оценка ширины распределения времен релаксации, экстраполированных к нулевой концентрации, путем построения логарифмической зависимости  $\Delta n_E$  от времени  $t$  дала интервал изменения  $\tau=(2-9) \cdot 10^{-4}$  с. Полученные значения  $\tau$  на несколько порядков превышают величины времен релаксации, которые можно было бы ожидать в растворе гибкоцепного полимера.

Приведенные выше значения  $\tau$  могут быть сопоставлены с молекулярным весом  $M$  и характеристической вязкостью  $[\eta]$  исследованного поли-

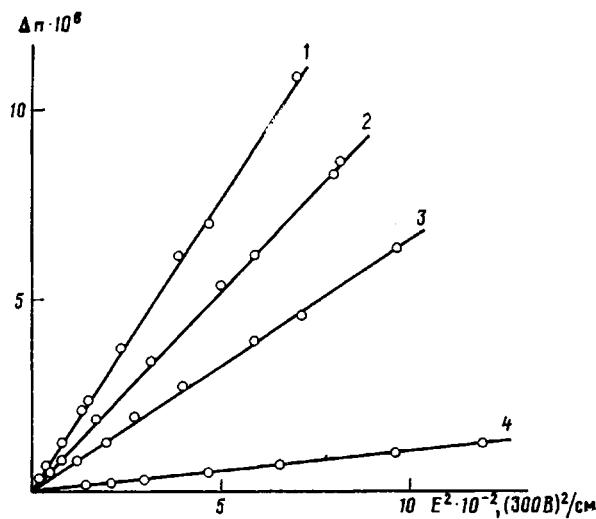


Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n_E$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для ПФФ в этилацетате (1–3) и чистого этилацетата (4). Концентрация полимера в растворе  $c \cdot 10^2 = 0,35$  (1);  $0,18$  (2) и  $0,096$  г/см<sup>3</sup> (3)

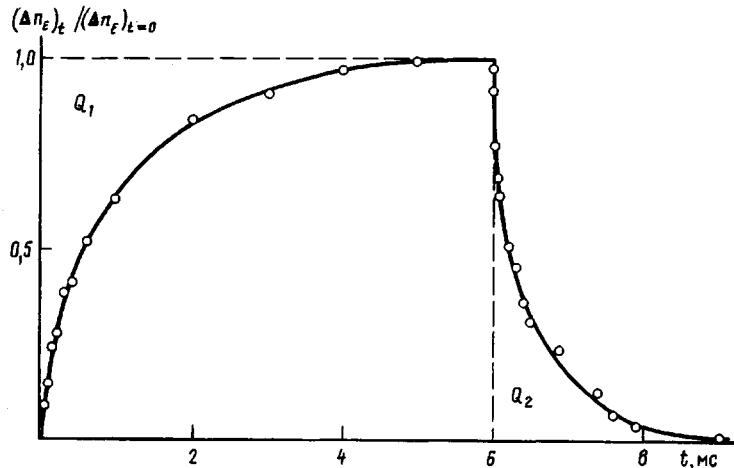


Рис. 4. Зависимость относительного двойного лучепреломления  $(\Delta n_E)_t / (\Delta n_E)_{t=0}$  ПФФ от времени  $t$  при концентрации полимера в растворе  $c = 0,118 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> и напряжении электрического поля 224 В

мера с использованием соотношения

$$F = \frac{M[\eta]\eta_0}{6RT\tau} \quad (3)$$

Вычисленные согласно уравнению (3) значения модельного коэффициента  $F = 1,60 - 0,36$  лежат в пределах, предсказываемых теориями, описывающими крупномасштабное вращение молекулярной цепи под действием внешних сил. Следует отметить, что к аналогичным результатам приводит изучение дизэлектрической релаксации в растворах полиорганофосфазенов [12].

Полученные экспериментальные данные позволяют сравнить кинетику установления и спада эффекта Керра. Это можно сделать, сопоставляя площади над кривой установления эффекта  $Q_1$  и под кривой свободной релаксации  $Q_2$  ЭДЛ (рис. 4). Известно [13], что отношение указанных

площадей равно четырем в том случае, если эффект обусловлен ориентацией в электрическом поле жестких полярных частиц. Вычисленное для исследованного полимера отношение  $Q_1/Q_2$  не превышает значения 2,5, что может свидетельствовать о том, что в рассматриваемом случае в кинетике ЭДЛ проявляется вклад в ориентацию макромолекул деформационного механизма. Безусловно, детальное изучение механизмов ориентации молекул полиорганофосфазенов в электрических полях является задачей дальнейших исследований.

Приведенная выше равновесная жесткость молекул полифосфазенов в сочетании с достаточно большим молекулярным весом исследованного образца позволяет считать конформацию молекул ПФФ гауссовым клубком. Поскольку в статистически свернутой цепной молекуле постоянная Керра  $K$  определяется продольной относительно цепи составляющей дипольного момента мономерного звена  $\mu_{0\parallel}$  [14]

$$K = 2B(\alpha_1 - \alpha_2) \mu_{0\parallel}^2 S / M_0,$$

соотношение (4) может быть использовано для нахождения  $\mu_{0\parallel}$  по экспериментально измеренным  $K$ ,  $\alpha_1 - \alpha_2$  с привлечением молекулярного веса мономерного звена  $M_0 = 243$  и  $S \approx 16$ . В формуле (4) множитель  $B = \frac{\pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{1215 n (kT)^2} = 0,67 \cdot 10^{51}$  при  $c \rightarrow 0$  определяется показателем

преломления  $n = 1,37$  и диэлектрической проницаемостью растворителя ( $\epsilon = 6,0$ ). Вычисленное согласно уравнению (4) значение  $\mu_{0\parallel} = 9,0 D$ , соответствует результатам диэлектрических измерений дипольного момента [12] в растворах этого класса полимеров.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты могут быть интерпретированы только в предположении, что под действием электрического поля ориентация гибкоцепного ПФФ определяется крупномасштабным движением макромолекулы, для которой характерна высокая полярность цепи. Это открывает возможность количественного изучения структуры и конформации молекул полиорганофосфазенов в растворах с использованием ЭДЛ.

Авторы приносят благодарность И. П. Коломийцу за участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Цветкова В. Н. М., 1981. С. 314.
2. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 124.
3. Тур Д. Р., Тимофеева Г. И., Тузар З., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Ширнина Т. А., Еспенбергова Д. А., Губанов В. А., Пономарев А. И., Соколов С. А., Иванова Г. А. А. с. 1024482 СССР // Б. И. 1983. № 23. С. 83.
5. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 379.
7. Ямчиков В. М., Фомин Г. А., Сказка В. С., Захарова Э. Н., Кириллова И. Г., Тарасова Г. В., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2713.
8. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 506.
9. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 944.
10. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Пирогова Г. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1575.
11. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
12. Uzaki S., Adachi K., Kotaka T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 153.

13. Beevers M. S., Crossley J., Garrington D. C., Williams J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1482.  
14. Цветков В. Н. Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 328.

Институт физики  
при Ленинградском государственном университете

Поступила в редакцию  
05.10.89

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541.64 : 542.952

© 1990 г. Ю. А. Курский

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ. УЧЕТ ЦИКЛИЗАЦИИ ВНУТРИ ОДНОГО МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА

Предложена теоретическая модель полимеризации тетрафункциональных мономеров с учетом циклизации внутри одной молекулы мономера. Мономер, вступивший в реакцию циклизации, рассматривается как бифункциональный. Приведены уравнения для расчета молекулярных характеристик разветвленного полимера до гель-точки. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Как экспериментальные данные [1, 2], так и численное моделирование на ЭВМ [3] свидетельствуют об интенсивно протекающей циклизации уже на начальной стадии полимеризации тетрафункциональных мономеров (**ТФМ**). В общем случае учет циклизации чрезвычайно сложен, поскольку вероятность образования цикла зависит от размера и топологической структуры как самого цикла, так и растущего макрорадикала; поэтому известные аналитические описания полимеризации многофункциональных мономеров [4, 5] игнорируют циклизацию. Имеется целый ряд мономеров с двумя двойными связями, например дивинилформаль [6], диаллилизофталат (**ДАИФ**) [7], у которых циклизация протекает преимущественно внутри одной молекулы мономера. Константу скорости образования таких простейших циклов можно считать постоянной [6].

Рассмотрим свободнорадикальную полимеризацию ТФМ, у которого обе двойные связи обладают равной реакционной способностью, с учетом циклизации внутри одного мономерного звена. Каждая двойная связь может дать продолжение цепи в двух направлениях, поэтому ей соответствуют два реакционных состояния. Обозначим через  $q$  вероятность для случайно выбранного прореагировавшего состояния, не способного к реакции внутримолекулярной циклизации, присоединиться к другой двойной связи;  $r$  — относительное число прореагировавших двойных связей, за исключением тех связей, которые вступили в реакцию внутримолекулярной циклизации.

Для того чтобы могла произойти внутримолекулярная циклизация, первая связь ТФМ обязательно должна вступить в реакцию. Пусть в циклизацию с вероятностью  $s$  способно вступать только второе реакционное состояние первой реагирующей двойной связи. Тогда с вероятностью  $s$  вступившая в реакцию ТФМ становится бифункциональной. Вероятности того, что второе реакционное состояние первой прореагировавшей связи приведет к продолжению или обрыву цепи, равны соответственно  $(1-s)q$  и  $(1-s)(1-q)$ .