

УДК 541.64:535.3:532.77

© 1992 г. Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец, И. Н. Штениникова,  
Г. Ф. Колбина, Д. Р. Тур, В. Г. Куличихин

### ЭФФЕКТ КЕРРА В РАСТВОРАХ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Исследовано электрическое и динамическое ДЛП растворов двух образцов полифосфазенов с содержащими фтороксипропиловыми (ПФ-2) и оксиамиловыми (ПФ-3) боковыми группами. Получены значения удельной постоянной Керра полимеров  $K = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  ед. СГСЭ ПФ-2 в диоксане,  $K = (4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ ПФ-3 в этилацетате и  $K = (5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ ПФ-3 в этилацетате. Определены постоянные времени, характеризующие установление и спад электрического ДЛП в прямоугольно-импульсном поле. Из сопоставления постоянной Керра и оптического коэффициента сдвига исследованных полимеров получены значения проекции дипольного момента мономерного звена на направление цепи, согласующиеся с данными диэлектрических исследований. Показано, что в процессах установления и спада электрического ДЛП наряду с крупномасштабным проявляется внутримолекулярное движение.

Первые исследования электрооптических свойств растворов политрифторэтоксифосфазена  $-[-P(OCH_2CF_3)_2=N-] -$  (ПФ-1) в этилацетате [1] показали, что удельная постоянная Керра ПФ-1  $K = 7 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ сопоставима по порядку величины с постоянной Керра жесткоцепных полимеров (полиалкилизоцианатов, лестничных полисилоксанов, производных целлюлозы) [2]. Однако, согласно работе [3], ПФ-1 – гибкоцепной полимер с термодинамической жесткостью, характеризуемой длиной сегмента Кунда  $A = 44 \cdot 10^{-8}$  см. Такое сочетание свойств ПФ-1 является уникальным и представляет большой интерес в связи с возможностью изучения электрооптических свойств и кинетики вращательного движения гибких молекулярных цепей.

В настоящей работе измерено электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) и двойное лучепреломление в потоке растворов двух полифтораллоксифосфазенов:  $-[-P(OCH_2CF_2CF_2H)_2=N-] -$  (ПФ-2) в этилацетате и диоксане,  $-[-P(OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2H)_2=N-] -$  (ПФ-3) в этилацетате, отличающихся от исследованного ранее ПФ-1 строением боковых групп. Кроме того, полимер ПФ-2 оказался растворим в слабополярном диоксане, характеризующемся значительно меньшей удельной электропроводностью по сравнению с этилацетатом. Молекулярная масса и равновесная жесткость исследованных полимеров определены в работе [3].

ДЛП в растворах указанных выше образцов ПФ-2 и ПФ-3 исследовано с использованием визуальной системы регистрации ДЛП и прибора с внутренним ротором высотой 3 см по ходу луча и величиной зазора между ротором и статором 0,027 см. ДЛП измеряли в интервале концентраций растворов  $c = (0,8-0,14) \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> в области градиентов скорости потока  $g = (3000-100)$  см<sup>-1</sup>. Полученные экстраполяцией на нулевой градиент скорости  $g$  и нулевую концентрацию раствора величины оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Молекулярные, динамо- и электрооптические характеристики ПФ

Полимер	Растворитель	$M \cdot 10^{-4}$	$(\eta) \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /г	$S$	$[n]/[\eta]$ , $\cdot 10^{-10}$ , см <sup>3</sup>	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$ , см <sup>2</sup>	$K \cdot 10^4$ , ед. СГСЭ	$\mu_0 \parallel D$
ПФ-2	Этилацетат	9,9	6,0	37	11	145	4,8	4,6
	Диоксан	9,9	3,2	24	16	153	0,2	2,2
ПФ-3	Этилацетат	9,1	6,0	62	8	106	5,7	5,2

Как видно из приведенных экспериментальных данных, в растворах образцов ПФ наблюдается небольшое положительное двойное лучепреломление. Поскольку инкремент показателя преломления системы ПФ – этилацетат очень мал ( $d\eta/dc=0,004$ ), наблюдаемое в этом растворителе ДЛП определяется собственной оптической анизотропией растворенных макромолекул, т. е. разностью поляризуемостей, составляющих мономерное звено элементов. Поскольку ММ исследуемых полимеров велики, в соответствии с теорией можно определить разность поляризуемостей статистического сегмента молекулы по формуле

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

где  $n$  – показатель преломления растворителя.

Полученные величины  $\alpha_1 - \alpha_2$  приведены в табл. 1. Положительный знак ДЛП означает, что оптическая поляризуемость молекул ПФ больше в направлении оси наибольшей протяженности молекулы. Следует отметить при этом, что при изменении длины боковой группы величина оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$  и соответственно величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  меняется весьма незначительно. Оба эти обстоятельства означают, что определяющую роль в формировании оптической анизотропии молекулы играет основная цепь; боковые группы, анизотропия которых в их собственных осях определяется в основном атомами фтора, могут только понизить оптическую анизотропию мономерного звена. Именно этим можно объяснить небольшое уменьшение величины ДЛП, наблюданное для образца ПФ-3, по сравнению с ПФ-2 и соответственно с ПФ-1 [ $(\alpha_1 - \alpha_2) = 200 \cdot 10^{-25}$  см<sup>2</sup>] [1].

Измерения ЭДЛ проводили в импульсном электрическом поле на установке, описанной ранее [4]. Методика приготовления растворов была аналогичной той, которая применялась при изучении ПФ-1 [1]. Исследуемый раствор помещали в ячейку Керра – стеклянную цилиндрическую кювету с приклеенными к горцам оптическими окнами из плавленого кварца. Однородное электрическое поле создавали в зазоре шириной 0,3 мм между плоскими параллельными поверхностями титановых электротоводов длиной 50 мм, впаянных в ячейку. Длительность импульсов варьировали от 1 до 40 мс в зависимости от времени установления равновесного эффекта. При больших напряжениях (выше 500 В) длинных импульсов (больше 10 мс) в растворе возникали паразитные эффекты, вызванные электропроводностью. Измерения ЭДЛ проводили при последовательном разбавлении растворов, начиная с концентрации около 0,002 г/см<sup>3</sup> в условиях, обеспечивающих отсутствие паразитных эффектов.

ЭДЛ всех исследованных растворов имело положительный знак и изменялось пропорционально квадрату напряженности электрического поля в соответствии с законом Керра (рис. 1)

$$K_p = \Delta n_p / E^2, \quad (2)$$

где  $\Delta n_p$  – ЭДЛ раствора,  $K_p$  – постоянная Керра раствора,  $E$  – напряженность поля. Удельную постоянную Керра растворенного полимера  $K$  вычисляли по формуле

$$K = (K_p - K_n) / c \quad (3)$$

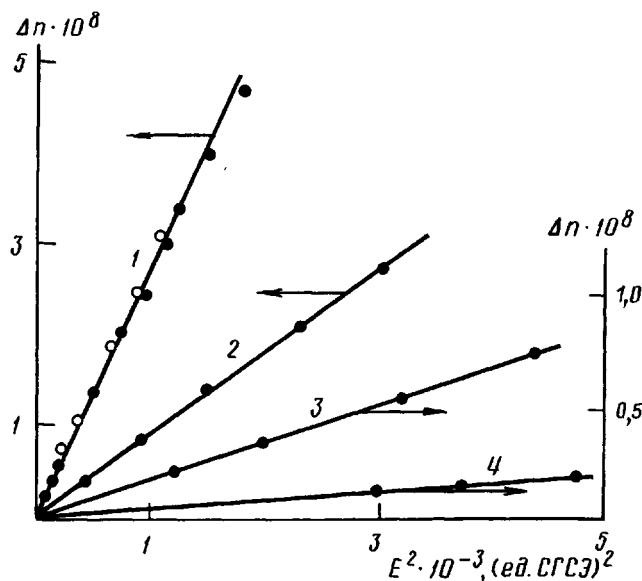


Рис. 1. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  раствора и растворителя от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$ . 1 – растворы ПФ-3 ( $c=2,83 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) и ПФ-2 ( $c=3,6 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) в этилацетате; 2 – этилацетат; 3 – раствор ПФ-2 в диоксане ( $c=3,77 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>); 4 – диоксан

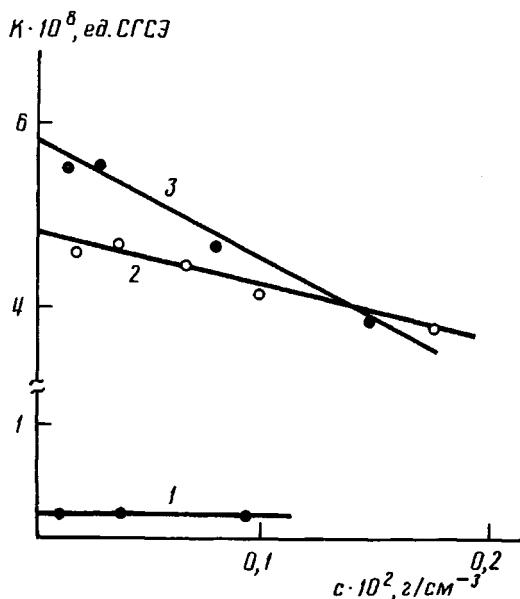


Рис. 2. Зависимость удельной постоянной Керра  $K$  от концентрации полимера в растворе  $c$ . 1 – ПФ-2 в диоксане, 2 – ПФ-2 в этилацетате, 3 – ПФ-3 в этилацетате

Здесь  $K_0$  – постоянная Керра растворителя ( $K_0=8,94 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ для этилацетата и  $4 \cdot 10^{-13}$  ед. СГСЭ для диоксана). Значения  $K$  в условиях бесконечного разбавления получены экстраполяцией зависимостей  $K$  от концентрации  $c$  к  $c=0$  (рис. 2) и приведены в табл. 1. Существенное различие экспериментальных значений постоянных Керра ПФ-2 в этилацетате и

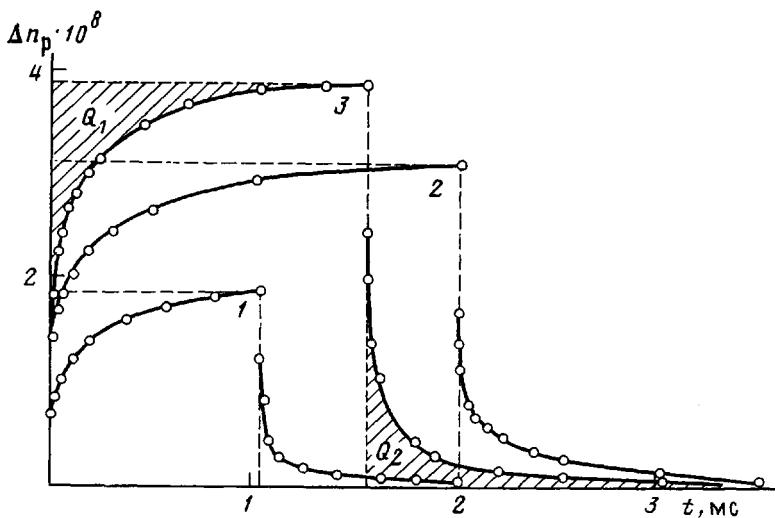


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ раствора  $\Delta n_p$  от времени  $t$ . 1 – раствор ПФ-2 в диоксане ( $c=3,77 \cdot 10^{-4}$  г/см $^3$ , амплитуда импульса  $U=1000$  В); 2 – раствор ПФ-2 в этилацетате ( $c=3,6 \cdot 10^{-4}$  г/см $^3$ ,  $U=305$  В); 3 – раствор ПФ-3 в этилацетате ( $c=2,83 \cdot 10^{-4}$  г/см $^3$ ,  $U=305$  В).  $Q_1$  и  $Q_2$  – характеристические площади кривой 3

диоксане, как будет показано ниже, определяется в первую очередь различием диэлектрической проницаемости растворителей (для этилацетата б., для диоксана 2,2) и в меньшей степени связано с неодинаковостью электрических параметров макромолекул в указанных растворах.

Кроме равновесной величины ЭДЛ были измерены зависимости ЭДЛ от времени при установлении и свободной релаксации эффекта. Осциллограмма электрических импульсов, подаваемых на ячейку Керра, имела прямоугольную форму: включение и снятие электрического напряжения происходило за время меньше 1 мкс. Для измерения времени использовали импульсный генератор Г5-60, дискретно сдвигающий во времени импульсы с шагом 1 мкс и осциллограф С8-13. Измерение ЭДЛ проводили компенсационным методом с использованием в качестве компенсатора слюдяной пластиинки с разностью хода 0,01 л ( $\lambda=632,8$  нм) и гармонического модулятора эллиптичности поляризации света на частоте 350 кГц, что позволяло измерять ЭДЛ в разные моменты времени с интервалом 1 мкс.

На представленных экспериментальных зависимостях  $\Delta n - t$  (рис. 3) скачок ЭДЛ в начале и в конце импульса соответствует эффекту растворителя, а плавное изменение отражает кинетику ориентации молекул растворенного полимера. Анализ зависимостей  $\Delta n - t$  показал, что они не соответствуют теории эффекта Керра для жестких полярных молекул с одинаковым временем релаксации. Это несоответствие связано с существованием спектра времени релаксации, характеризующего вращательное движение макромолекул. Для характеристики кинетики ЭДЛ исследованных полимеров были вычислены площади над кривыми установления  $Q_1$  и под кривыми спада ЭДЛ  $Q_2$ . Приведенные величины этих площадей, полученные делением площади на значение соответствующего равновесного ЭДЛ, являются постоянными времени  $\tau_y$ ,  $\tau_c$ , характеризующими вращательную подвижность макромолекул. Известно, что отношение этих времен для установления и спада равно единице для неполярных и четырем для жесткоцепных полярных частиц [5]. Полученные значения  $\tau_y$ ,  $\tau_c$  и их отношение  $\tau_y/\tau_c$  представлены в табл. 2.

Постоянная времени спада  $\tau_c$  является средним временем ориентационной релаксации молекул в отсутствие внешнего поля и зависит от размеров и формы молекул, а также от вязкости растворителя  $\eta_v$ . Значения

Таблица 2

## Электрооптические и кинетические характеристики ПФ в растворах

Система	$c \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$K \cdot 10^4$ , ед. СГСЭ	$\tau_c$	$\tau_y$	$\tau_y/\tau_c$	$G$
			мс			
ПФ-2 в этилацетате	0,176	$3,80 \pm 0,07$	0,21	0,46	2,2	0,15
	0,099	$4,14 \pm 0,11$	0,16	0,36	2,3	—
	0,066	$4,44 \pm 0,06$	—	—	—	—
	0,036	$4,71 \pm 0,07$	0,15	0,35	2,3	—
	0,017	$4,57 \pm 0,15$	—	—	—	—
ПФ-2 в диоксане	0,090	$0,217 \pm 0,005$	0,12	0,19	1,6	—
	0,038	$0,211 \pm 0,003$	0,13	0,23	1,8	—
	0,009	$0,199 \pm 0,004$	—	—	—	0,073
ПФ-3 в этилацетате	0,146	$3,90 \pm 0,06$	0,25	0,44	1,8	—
	0,078	$4,06 \pm 0,05$	0,15	0,24	1,6	—
	0,028	$5,53 \pm 0,10$	0,13	0,20	1,6	0,13

$\tau_c$ , экстраполированного к нулевой концентрации, можно сопоставить с ММ и характеристической вязкостью  $[\eta]$  по формуле

$$\tau_c = GM[\eta]\eta_0/RT, \quad (4)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $G$  — коэффициент, теоретические значения которого вычислены для различных молекулярных моделей [6]. Величина  $G$  уменьшается при изменении формы жесткой частицы от палочкообразной до сферической в интервале 1,25–0,4. Для жестких непротекаемых гауссовых клубков  $G=0,67$ .

Экспериментальная величина  $G$  (табл. 2) имеет существенно меньшие значения. Это означает, что молекулярные цепи исследованных ПФ разориентируются при тепловом движении быстрее, чем предсказывает теория. Вероятной причиной неадекватности теории является не учитываемая в моделях возможность внутримолекулярного движения.

Величины постоянных времени  $\tau_c$  и  $\tau_y$  ПФ-2 и ПФ-3 в этилацетате имеют близкие значения, что соответствует малому различию их ММ. Обращает на себя внимание, что  $\tau_c$  и  $\tau_y$  ПФ-2 в диоксане оказались меньше, чем в этилацетате, несмотря на то что вязкость диоксана в 3 раза больше, чем вязкость этилацетата. Этот факт качественно согласуется с соотношением между значениями характеристической вязкости ПФ-2 в данных растворителях (табл. 1). Для количественного анализа полученных результатов необходимо сопоставление спектров времен релаксации, что является дальнейшей задачей работы.

Для исследованных ПФ отношение  $\tau_y/\tau_c$  (табл. 2) оказывается меньше четырех. Это может быть связано как с заметным вкладом в измеряемое ЭДЛ индуцированного электрическим полем дипольного момента макромолекулы, так и с проявлением кинетической гибкости молекулярных цепей полимера. Предварительные исследования ЭДЛ растворов ПФ в синусоидальном поле показали, что с увеличением частоты колебаний поля ЭДЛ раствора стремится к значению ЭДЛ растворителя. Последнее свидетельствует о том, что наблюдаемое ЭДЛ вызвано ориентацией постоянных дипольных моментов молекул. Следовательно, тот факт, что отношение  $\tau_y/\tau_c < 4$ , указывает на более быструю ориентацию молекул ПФ под действием поля, чем при вращении как целого, и подтверждает сделанный выше вывод о проявлении в ЭДЛ внутримолекулярного движения.

Кинетика установления ЭДЛ зависит не только от механизмов подвижности цепи, но и от электрической структуры молекул, параметры

которой можно определить, анализируя полученные результаты об удельной постоянной Керра ПФ. Основываясь на данных об электрооптических и диэлектрических свойствах ПФ в растворах [1, 7], можно утверждать, что звенья молекулярной цепи ПФ имеют одинаковые проекции дипольного момента на контур цепи, сумма которых дает дипольный момент макромолекулы, направленный параллельно вектору, соединяющему ее концы. Учитывая равновесную жесткость и большую ММ исследованных полимеров [2], можно считать, что молекулы ПФ имеют конформацию статистического клубка. В этом случае величина  $K$  не зависит от ММ полимера и определяется числом мономерных звеньев  $S$  в сегменте Куна и его оптической анизотропией, а также проекцией дипольного момента звена на направление контура цепи  $\mu_{\text{e}}$ :

$$K = [2\pi N_A (n^2 + 2) (\epsilon + 2)^2 / 1215 n (kT)^2 M_0] (\alpha_1 - \alpha_2) \mu_{\text{e}} \cdot S \quad (5)$$

Сопоставление оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$  (уравнение (3)) с постоянной Керра (уравнение (5)) позволяет вычислить  $\mu_{\text{e}}$ , по формуле

$$\mu_{\text{e}} = [54 k T M_0 / (\epsilon + 2)^2 N_A S] [K / ([n]/[\eta])], \quad (6)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена, равная 307 для ПФ-2 и 507 для ПФ-3.

Величина  $S$  была оценена по формуле Флори

$$S = ([\eta] \Phi)^{1/2} M_0 / \lambda_s^2 M \quad (7)$$

Здесь  $\Phi = 2.1 \cdot 10^{23}$ ,  $\lambda_s$  – длина звена ( $\lambda_s = 2.8 \cdot 10^{-8}$  см).

Значения параллельной составляющей дипольного момента звена и использованных при его вычислении величин представлены в табл. 1.

Полученные значения  $\mu_{\text{e}}$  соответствуют результатам диэлектрических измерений дипольного момента в растворах ПФ [7].

Таким образом, результаты работы показывают, что молекулы ПФ ориентируются в электрическом поле за счет постоянного дипольного момента, коллинеарного с вектором, соединяющим концы молекулярной цепи. Такая дипольная геометрия обусловливает существенный вклад крупномасштабного движения в ориентацию макромолекул ПФ в электрическом поле и позволяет исследовать метод ЭДЛ кинетику внутримолекулярного движения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Тур Д. Р., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Кулничихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 648.
2. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2141.
3. Тур Д. Р., Тимофеева Г. И., Тузар З., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
4. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
5. Beevers M. S., Crossley J., Garrington D. C., Williams J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1976. V. 72. P. 1482.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 379.
7. Uzaki Sh., Adachi K., Kotaka T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 153.

Научно-исследовательский институт физики  
при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию  
28.08.91

**Ye. I. Ryumtsev, I. P. Kolomiets, I. N. Shtennikova,  
G. F. Kolbina, D. R. Tur, V. G. Kulichikhin**

**KERR EFFECT IN POLYFLUOROALKOXYPHOSPHAZENES  
SOLUTIONS**

**S u m m a r y**

Electrical and dynamic birefringence of solutions of two polyphosphazenes samples with fluorine-containing oxypropyl (PF-2) and oxyamyl (PF-3) side groups have been studied. The values of the specific Kerr constant were obtained:  $K = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$  SGSE un. (PF-2 in dioxane),  $K = (4.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$  SGSE un. (PF-2 in ethyl acetate) and  $K = (5.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$  SGSE un. (PF-3 in ethyl acetate). The time constants characterizing the transition into the steady state and decay of electrical birefringence in the rectangular-impulse field were determined. From comparing of the Kerr constant and the optical shear coefficient of polymers under study the values of the projection of the dipole moment of the monomer unit on the chain direction were obtained coinciding with data of dielectrical studies. In the course of the transition into the steady state and decay of electrical birefringence besides the large-scale motion the intramolecular one was shown to be observed.